

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие

1. Историческое развитие теории многоэлектронных систем

2. Основы диаграммной техники

- 2.01. Основные уравнения
- 2.02. Решение одночастичных уравнений
- 2.03. Диаграммы движения одной частицы
- 2.04. Учет внешнего поля, зависящего от времени, и межчастичного взаимодействия
- 2.05. Конструирование диаграмм и правила соответствия
- 2.06. Диаграммная техника: краткое изложение

Литература к главе 2

3. Теоретический подход

- 3.01. Приближение Хартри-Фока
- 3.02. Приближение случайных фаз с обменом
- 3.03. Выходы за рамки ПСФО

Литература к главе 3

4. Многоэлектронные эффекты в полных и парциальных сечениях фотоионизации атомов и ионов

- 4.01. Сечение фотоионизации многоэлектронных оболочек и гигантские резонансы
- 4.02. Межоболочечное взаимодействие и корреляционные максимумы и минимумы
- 4.03. Гигантские автоионизационные резонансы
- 4.04. Атомы с полузаполненными оболочками
- 4.05. Корреляционные эффекты внутри спин-орбитальных дублетов
- 4.06. Атомы с незамкнутыми оболочками
- 4.07. Электронные корреляции при высоких энергиях в рамках ПСФО
- 4.08. Корреляции при высоких энергиях вне ПСФО
- 4.09. Многоэлектронные эффекты в конечном состоянии
- 4.10. Двухэлектронная фотоионизация и рекомбинация
- 4.11. Сечение фотоионизации возбужденных атомов
- 4.12. Поляризуемости и постоянные Ван-дер-Ваальса

Рисунки к главе 4

Литература к главе 4

5. Многоэлектронные эффекты в угловом распределении и поляризации фотоэлектронов

- 5.01. Угловое распределение фотоэлектронов
- 5.02. Недипольные поправки к угловому распределению
- 5.03. Угловое распределение фотоэлектронов из спин-орбитальных дублетов
- 5.04. Внутридублетные корреляции в недипольных параметрах
- 5.05. Спиновая поляризация фотоэлектронов
- 5.06. Недипольные поправки к спиновой поляризации фотоэлектронов
- 5.07. Спиновая поляризация в спин-орбитальных дублетах

Рисунки к главе 5

Литература к главе 5

6. Рассеяние на атомах и ионах

- 6.01. Упругое рассеяние медленных электронов
- 6.02. Неупругое рассеяние электронов
- 6.03. Обобщенные силы осцилляторов
- 6.04. ОСО атомов благородных газов. Результаты расчета
- 6.05. ОСО дискретных уровней как способ определения их углового момента
- 6.06. Комптоновское рассеяние на дискретные уровни и в сплошной спектр
- 6.07. "Атомное" или "поляризационное" тормозное излучение
- 6.08. Взаимодействие после столкновения
- 6.09. Рассеяние медленного позитрона

Рисунки к главе 6

Литература к главе 6

7. Образование отрицательных ионов и процессы с их участием

- 7.01. Формирование отрицательных ионов
- 7.02. Фотоотрыв электронов из наружных оболочек
 - 7.02.01. Отрицательные ионы с заполненными оболочками

- 7.02.02. Отрицательные ионы с одним электроном
сверх заполненных оболочек.
- 7.02.03. Отрицательные ионы с открытыми pr и nd оболочками.
- 7.03. Фотоотрыв из внутренних оболочек
 - 7.03.01. Фотоотрыв из промежуточных nd оболочек
 - 7.03.02. Фотоотрыв из глубоких $1s$ оболочек.

Рисунки к главе 7

Литература к главе 7

8. Положение и распад атомных вакансий

- 8.01. Сдвиги атомных уровней и их ширины
- 8.02. Однофотонный распад двухдырочных состояний
- 8.03. Одноэлектронный распад двухдырочных состояний
- 8.04. Корреляционные распады
- 8.05. Оже-распады возбуждённых состояний

Литература к главе 8

9. Электронные корреляции в многоатомных объектах

- 9.01. Токи увлечения в атомарных газах
- 9.02. Фотоионизация двухатомных молекул
- 9.03. Фотоэмиссия из твердых тел
- 9.04. Фотоионизации атомов внутри фуллереновой оболочки
- 9.05. Разрушение гигантского резонанса фуллереновой оболочкой

Рисунки к главе 9

Литература к главе 9

10. Структура металлических кластеров и фотопоглощение в них

- 10.01. Модель желе
- 10.02. Оптимизированная модель желе
- 10.03. Фотопоглощение металлическими кластерами.

Рисунки к главе 10

Литература к главе 10

11. Система программ АТОМ

- 11.01. Описание системы
- 11.02. Вычислительный эксперимент при изучении атомных процессов

Литература к главе 11

Заключение

Литература к Заклчению

Список принятых сокращений и аббревиатур

ТЕОРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ В АТОМНЫХ ПРОЦЕССАХ

Аннотация

Развита теория многоэлектронных атомов, позволившая описать процессы их взаимодействия с фотонами, электронами, и другими частицами. Предложен метод учета многоэлектронных корреляций - Приближение Случайных Фаз с Обменом (ПСФО), являющийся развитием приближения Хартри – Фока (ХФ). На основании расчетов в ПСФО и его модификаций описаны сечения фотоионизации многих атомов и ионов, предсказаны различные коллективные эффекты: гигантские резонансы, максимумы и минимумы в парциальных сечениях фотоионизации, резкие вариации углового распределения фотоэлектронов. Предсказаны спиновая поляризация фотоэлектронов из оболочек с ненулевым орбитальным моментом и “атомное” (или “поляризационное”) тормозное излучение при рассеянии частиц на атомах. Описаны многоэлектронные эффекты в рассеянии электронов, распаде вакансий, фотопоглощении в молекулах, металлических кластерах. Теория иллюстрируется результатами многочисленных расчетов.

Abstract

The theory of complex atoms is developed that permits to describe processes of their interaction with photons, electrons and other particles. To account for many-electron correlations the Random Phase Approximation with Exchange (RPAE) was suggested which is the next step beyond the Hartree-Fock (HF) approximation. With the help of RPAE and its modifications the photoionization of many atoms and ions was described and different collective effects predicted, such as giant and interference resonances in total, partial and differential in angle cross sections. The spin polarization of photoelectrons from shells with nonzero orbital angular momentum, and the “atomic” (or “polarization”) bremsstrahlung in particle scattering on atoms were predicted. Many-electron effects in electron scattering, vacancy decay, photoabsorbtion by molecules and metallic clusters are discussed. The theory is illustrated by results of numerous calculations.

Предисловие

Идея этой книги появилась давно, в связи с успешным применением теории многих тел в исследованиях атомных процессов, особенно атомной фотоионизации. Нас необыкновенно увлекла простота теории, ее способность прояснять механизмы различных атомных процессов и изображать их с помощью языка фейнмановских диаграмм. Стало ясно, что это - важное преимущество не только для теоретиков, изучающих атомы и атомные процессы, но также и для экспериментаторов, работающих в этой области. Также стало очевидным, что большинство исследователей в области атомной физики могло быть заинтересовано в применении такого теоретического подхода к множеству различных эффектов и процессов.

Известно несколько книг, в которых описывается теория многих тел. Некоторые из них посвящены бесконечным в пространстве системам, таким как электронный газ, жидкий гелий и т.п. Очевидно, все они очень далеки от такой неоднородной и конечной системы как атом. Другие книги рассматривают собственно теорию многих тел, не обращая достаточного внимания на проблемы ее применения к конкретным системам, что само по себе является сложной проблемой.

Во всех существующих книгах при обсуждении теории многих тел большое внимание уделяется основам теории, которая является весьма сложной. Эта сложность создает серьезный “потенциальный” барьер, который препятствует широкому применению теории многих тел к различным конкретным процессам, особенно для людей без хорошей предварительной теоретической подготовки. Между тем, основы теории, достаточно важные сами по себе, могут быть относительно легко отделены от простых приложений, или, лучше сказать, “рецептов” их применения к конкретной системе или процессу.

Важная особенность этих рецептов заключается в том, что они не только просты, но и являются также очень общими и используются почти во всех областях микроскопической физики, в исследованиях элементарных частиц, твердого тела и конденсированного вещества. Поэтому, изучая эти рецепты, можно не только учиться понимать и даже, возможно, развивать теоретические подходы к различным физическим процессам, скажем, в атомной физике, но и изучить почти универсальный язык, который может существенно помочь работать в различных областях физики. Эти рецепты помогают графически изображать микроскопические атомные процессы, проясняя их механизмы.

Итак, основная идея этой книги состоит в том, чтобы дать детальное описание этих рецептов и их качественного понимания, а также активного применения их к максимальному числу конкретных процессов. Нам хотелось также, чтобы эта книга содержала полученный нами обширный материал по теории атомных процессов. В некотором смысле такая книга должна быть подобием поваренной книги рецептов, которая помогает готовить хорошую пищу и способствует развитию творческих навыков, не обращая внимания на обсуждение биохимических процессов в приготовлении и употреблении пищи.

Исследования в микрофизике, теоретической или экспериментальной, начинаются с определения физического процесса. Оно требует спецификации частиц, т.е. определения их типа и их характеристик: энергии и момента, момента импульса, спина и т.п., а если частицы структурированы, то и их начального и конечного состояний, т.е. состояний до и после их взаимодействия друг с другом. Экспериментаторы пытаются измерить вероятность или сечение этого взаимодействия. В то же время теоретики пытаются вычислить эти характеристики. И тем, и другим нужно понять механизм этого процесса. Особенно это важно для теории, поскольку, не имея разумной идеи о механизме атомного процесса, невозможно предложить подход или модель для вычисления его вероятности.

В этой книге мы предлагаем идти следующим путем: от формулирования самого интересующего процесса через определение его простейшего возможного механизма к его теоретическому описанию путем вывода необходимых аналитических выражений и выполнения соответствующих численных расчетов. На следующем шаге выясняются более сложные «пути», через которые может протекать рассматриваемый процесс, и то, как вычислить или оценить вклады в вероятность или сечение рассматриваемого процесса, которые проистекают из этих более сложных путей. Преимущественно обсуждаются обе рассматриваемые возможности, т.е. простейшие одночастичные приближения, и поправки к ним, учитывающие так называемые многоэлектронные корреляции, т.е. все, что лежит за рамками одночастичного приближения. Поэтому особое внимание в книге уделяется обсуждению методов учета электронных корреляций – многочастичной теории возмущений (МТВ) и приближению случайных фаз с обменом (ПСФО), а также их комбинациям. Эти методы и подходы являются достаточно общими и применимы не только в теории атомных процессов, однако в книге мы ограничиваемся только последней.

Методы, обсуждаемые в этой книге, могут быть использованы не только при теоретическом описании эксперимента, который уже выполнен, но и оказаться очень эффективными при оценке возможностей готовящихся к постановке новых экспериментов.

В этой книге мы рассматриваем широкий круг различных физических процессов. Почти все они связаны с поглощением фотонов атомами и ионами, т.е. с фотоионизацией, с комптоновским рассеянием фотонов, с упругим и неупругим рассеянием электронов и позитронов на атомах. При этом обращается внимание на структуру атомов и ионов, как положительных, так и отрицательных, и на положение и ширины атомных уровней. В качестве мишени будут в основном рассматриваться обычные атомы и ионы в их основных и возбужденных состояниях, однако некоторое внимание будет уделено многоатомным образованиям – молекулам, металлическим кластерам и фуллеренам.

Для каждого из этих процессов мы представляем его простейшее диаграммное изображение и соответствующую простейшую аналитическую формулу. Затем для большинства рассматриваемых процессов приводятся более сложные диаграммные и соответствующие аналитические выражения, а также даются некоторые объяснения, как выполнить численные расчеты.

Везде в книге мы используем *атомную систему единиц*, полагая постоянную Планка \hbar , заряд электрона e и его массу m равными 1, так как в противном случае формулы, расчеты и выражения будут перегружены степенями \hbar , m , и e . При переходе к системе единиц СИ используются следующие численные значения заряда и массы электрона: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ К, $m = 9,108 \cdot 10^{-31}$ кг, а также связь основных единиц СИ с атомными единицами: длина $a_0 = \hbar^2 / me^2 = 0.529 \cdot 10^{-10}$ м = $5.29 \cdot 10^{-1}$ нм; энергия $\varepsilon_0 = 2$ Рид = $me^4 / \hbar^2 \approx 27.21$ эВ = $43.59 \cdot 10^{-10}$ нДж; сечение $a_0^2 \approx 27.98 \cdot 10^{-18}$ см² = $27.98 \cdot 10^{-4}$ нм² = 27.98 Мб (1 Мб равен 10^{-18} см²); скорость $v_0 = (\varepsilon_0/m)^{1/2} = e^2 / \hbar \approx 2.188 \cdot 10^6$ м/с; время $t_0 = a_0 / v_0 = \hbar^3 / me^4 \approx 0.242 \cdot 10^{-16}$ с. Единицами углового момента и импульса в атомной системе единиц являются \hbar и $\hbar/a_0 = me^2 / \hbar$, соответственно. Постоянная тонкой структуры равна $\alpha = e^2 / \hbar c \approx 1/137.04$, причем в атомной системе $\alpha = 1/c$ и скорость света $c = 137.04$.

Книга адресована широкой аудитории, включая не только исследователей, теоретиков и экспериментаторов, но также студентов, аспирантов, которые намерены

специализироваться в атомной физике и смежных областях. Мы пытаемся представить материал настолько просто, насколько это возможно, позволяя таким образом использовать эту книгу не только физикам, работающим в области исследования атомов, но также исследователям и студентам, интересующимся другими конечными многочастичными системами, такими как молекулы, атомные кластеры, фуллерены и атомное ядро. Мы глубоко убеждены, что те же методы, которые описаны в этой книге, без сомнения могут быть успешно применены и уже применяются к новым искусственным многочастичным объектам, т.е. атомам или электронам и ионам, заключенным внутри ограниченного пространства внешним полем, т.е. в электрических и магнитных ловушках.

Несколько замечаний об общем стиле данной книги. Мы стараемся избегать сложных математических доказательств, заменяя их качественными и интуитивно ясными аргументами. Предполагается, однако, что потенциальный читатель знаком с основными положениями квантовой механики и электродинамики при описании атомных структур и процессов. В качестве книг-ссылок по данному предмету мы можем порекомендовать две следующие: Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М., Физматгиз, 1962 и Н.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва, 1980. При расчетах атомных характеристик и сечений рассеяния обычно радиальные, угловые и спиновые переменные разделены, интегрирование по угловым переменным и суммирование по проекциям спина выполняются аналитически. В качестве руководства по этим операциям может служить книга И.И. Собельмана *Введение в теорию атомных спектров*, ГИФМЛ, Москва, 1963 г. Ссылки на эти источники будут обозначены как [ЛЛ], [БЛП] и [ИС], соответственно.

Нами предпринята попытка сделать эту книгу самосогласованной в том смысле, что каждый может понять все, что написано, почти без использования других книг и оригинальных статей. Таким образом, большинство ссылок дается только для того, чтобы показать, где представленный результат был получен впервые. Кроме того, в связи с широким разнообразием обсуждаемых проблем нам кажется наиболее удобным иметь отдельный лист ссылок для каждой главы. Поэтому кросс-ссылки даются с упоминанием номера соответствующей главы.

Существует значительное перекрытие, особенно заметное в обозначениях, диаграммах, которые представляют физические процессы, и в написании

математических формул и приближений, используемых в данной книге, со следующими публикациями: М.Я. Амусья *Атомный фотоэффект*, ГИФМЛ, Москва, 1987; M.Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, New York-London, 1990 и M.Ya. Amusia and L.V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997. Ссылки к ним будут даны как [АМ], [АМУ] и [АЧ], соответственно.

Эти исследования развивались в тесном взаимодействии с экспериментаторами, работающими в атомной физике, в попытках объяснить полученные ими результаты, опираясь на развиваемые методы теории многих тел, и стимулировать проведение ими новых экспериментов на основе предсказаний, полученных в наших работах. Изначальная заинтересованность проблемой возникла из обсуждений результатов опытов, выполненных в 1964-65 гг. Н.В.Федоренко с сотрудниками в Физико-Техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН. В дальнейшем обсуждение экспериментальной ситуации в атомной физике и возможностей постановки новых экспериментов с Н.В. Федоренко, В.В. Афросимовым, С.В. Бобашевым, Ю.С. Гордеевым, Г.Н. Огурцовым (ФТИ им. А.Ф.Иоффе), Э.Т. Верховцевой (ФТИНТ АН Украины), Т.М. Зимкиной, А.С. Шулаковым (СПбГУ), В.И. Нефёдовым (ИОНХ РАН) стало регулярной практикой. Результаты, полученные этими исследователями, в ряде случаев публиковавшиеся совместно с авторами данной книги, сыграли важную роль в проведении исследований по теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах.

1. Историческое развитие теории многоэлектронных систем

Классические исследования Э. Резерфорда, выполненные в 1911 г., показали, что атомы, из которых построены все микроскопические тела, не могут быть описаны в рамках классической механики Ньютона, и для описания строения и свойств даже простейшего одноэлектронного атома водорода необходима качественно новая теория. Эта теория, названная квантовой механикой, была создана в 1924-26 гг. Э.Шредингером и В.Гейзенбергом. В ее рамках задача описания строения атомов требовала решения *уравнения Шредингера* для N электронов с отрицательным электрическим зарядом e (в атомной системе единиц заряд e принят за единицу) и ядра с зарядом противоположного знака $Z|e|$ ($Z = N$ для нейтрального атома). Все составляющие атома взаимодействуют между собой по закону Кулона. Притяжение электронов к ядру определяет строение атома, в первую очередь тот факт, что его электроны образуют с ядром связанные состояния. Простейший мыслимый подход при описании структуры атомов с $Z > 1$ называется *водородоподобным приближением*, в котором электроны считаются движущимися в экранированном поле ядра с зарядом $Z_{\text{эфф}} < Z$. Эта модель может быть несколько улучшена, если ввести вместо одного $Z_{\text{эфф}}$ разные его значения для электронов, находящихся на разных расстояниях от ядра. Однако водородоподобное приближение крайне грубо описывает многоэлектронные атомы.

В течение многих лет полагалось, что наилучшее одночастичное приближение, развитое Д.Р. Хартри и В.А. Фоком в 1928-30 гг. [1,2], в рамках которого электроны считаются движущимися независимо друг от друга в некотором среднем, *самосогласованном* поле, неплохо описывает строение атомов и процессы с их участием. Разработанное ими приближение учитывает часть межэлектронного взаимодействия, связанную со стационарным распределением электронной плотности внутри атома и с обменом между электронами.

Использование *приближения Хартри-Фока* (ХФ) существенно улучшило возможности количественного и качественного описания электронной структуры атомов. В условиях сравнительно ограниченных возможностей эксперимента в 50-х годах прошлого века сложилось твердое убеждение, что приближение ХФ фактически достаточно для описания атомов и их ионов, а также процессов с их участием. При этом считалось, что электронные корреляции, являющиеся проявлением той части взаимодействия электронов, которая не учитывается в рамках приближения

самосогласованного поля, приводят лишь к малым поправкам. И действительно, корреляционная энергия взаимодействия электронов в атоме много меньше ее полной ХФ энергии.

Однако применение метода ХФ к вычислению многих атомных свойств не дало удовлетворительных результатов. Обычно такая ситуация имеет место, когда приближение ХФ используется для вычисления сечения фотопоглощения или упругого и неупругого рассеяния электронов на атомах. Ярким примером здесь является невозможность в рамках метода ХФ воспроизвести даже качественно сечение упругого рассеяния низкоэнергетических электронов на атомах благородных газов, таких как Ag, Kr и Xe. Действительно, сечение во всех из них имеет очень глубокий минимум, открытый Рамзауэром [3] и Таунсендом [4] в 1921 г. Но такой минимум не обнаруживается в ХФ расчетах. Поэтому в результате этих и последующих экспериментов стало очевидным, что необходимо выйти за рамки простого приближения ХФ.

Одна из возможностей улучшить метод ХФ состоит в том, чтобы включить с самого начала не только сам атом-мишень, но и вылетающую частицу или поле налетающих фотонов. В этом случае получаем приближение ХФ для атома во внешнем электромагнитном поле или для налетающих частиц вместе с атомом-мишенью. Соответствующее обобщение ХФ было предложено Д.Д. Таулесом [5]. Однако, уравнения этого метода, получившего название зависящего от времени приближения ХФ (ЗВХФ), слишком сложны и используются очень редко.

Существенный и интересный вопрос о коллективном поведении атомных электронов появился в связи с изучением бесконечных в пространстве однородных электронных систем: *электронного газа* или *электронной жидкости*. Вопрос, могут ли атомные электроны перемещаться коллективно, является по существу противоречащим основной идее метода ХФ. Изучение движения электронов в металлах привело к открытию так называемых *Ленгмюровских колебаний* или *плазмонов* (открытых И. Ленгмюром в 1929 г. [6]). Они представляют собой коллективное когерентное движение всех электронов проводимости в металле по отношению к положительным ионам, фиксированным в пространстве. Рассмотрение, базирующееся на классической физике, позволяет определить частоту этих колебаний, которая задается выражением:

$$\Omega_0^2 = 4\pi\rho, \quad (1.1)$$

где ρ обозначает электронную плотность. В 1952 г. Д. Бом и Д. Пайнс разработали квантово-механический подход к бесконечному в пространстве электронному газу, который по несущественным для нас причинам был назван *Приближением Случайных Фаз* (ПСФ) [7]. Они обнаружили, что эта система действительно имеет коллективные колебания, и определили их закон дисперсии $\Omega = \Omega(q)$, т.е. зависимость частоты от волнового числа колебаний q . Длина волны колебаний λ связана с q соотношением

$$\lambda = 2\pi/q. \quad (1.2)$$

Для малых значений q закон дисперсии записывается в виде:

$$\Omega(q) \cong \Omega_0 + aq^2 \quad (1.3)$$

Как и в методе ХФ, уравнения ПСФ могут быть легко применены к системам с другим, нежели чисто кулоновским межэлектронным взаимодействием. Поэтому ПСФ использовалось и используется до сих пор, к примеру, также в ядерной проблеме многих тел [8]. Упрощенная версия ПСФ использовалась в физике элементарных частиц в форме уравнений *Тамма-Данкова* задолго до того, как было предложено использовать ПСФ для электронного газа.

В 1956-7 гг. Л. Д. Ландау [9] создал теорию *Ферми-жидкости*, бесконечной в пространстве однородной системы сильно взаимодействующих частиц, с силами между ними короткого радиуса действия. Примером такой системы является жидкий гелий, состоящий из атомов He^3 . Ландау обнаружил, что в Ферми-жидкости коллективные колебания существуют в виде так называемого *нулевого звука*, частота которого пропорциональна волновому числу (импульсу) q , так что закон дисперсии записывается в виде:

$$\Omega = v_0 q \quad (1.4)$$

Здесь v_0 есть скорость распространения нулевого звука. Отметим, что (1.4) существенно отличается от закона дисперсии плазмонов в электронном газе (1.3).

Коллективные колебания были обнаружены также и в атомном ядре. Было открыто, что в сечении фотопоглощения при частоте Ω существует мощный максимум, связанный с полным числом нуклонов A в ядре следующим соотношением:

$$\Omega = bA^{-1/3}, \quad (1.5)$$

где b - коэффициент пропорциональности. Максимум при частоте Ω , задаваемой (1.5), был назван *гигантским резонансом*. В 1944 г. он был описан А.Б. Мигдалом [10] как

коллективные колебания, или точнее как когерентное движение всех протонов данного ядра относительно всех его нейтронов.

Вполне естественно, уже в то время мог быть поставлен вопрос, существуют ли подобные коллективные колебания в атомах, т.е. возможно ли когерентное движение всех электронов относительно ядра. Однако в реальности этот вопрос был исследован существенно позже.

Важно заметить, что уравнения, описывающие коллективные движения в ПСФ, в теории Ферми-жидкости и в микроскопической теории ядра, которые приводят к выражениям (1.3)–(1.5), похожи. В действительности, они не просто похожи, но являются теми же самыми уравнениями, применимыми к разным физическим объектам. Глубокая связь между различными коллективными колебаниями, а именно, гигантскими резонансами, плазмонами и нулевым звуком, была недавно рассмотрена в обзорной статье [11].

В конце 50-х годов стало ясно, что эти уравнения и их различные модификации могли быть получены относительно просто и элегантно. Это было сделано с использованием техники так называемых *фeyнмановских диаграмм*, разработанной в 1947-48 гг. *Р.П.Фейнманом* в ходе создания *квантовой электродинамики (КЭД)*, которая объединила релятивистскую квантовую механику с идеей античастиц, и классическую электродинамику, созданную Максвеллом. КЭД основана на использовании уравнения Дирака, которое является естественным обобщением уравнения Шредингера на релятивистские системы. При описании частицы, движущейся со скоростью, близкой к скорости света, античастица появилась из уравнений Дирака как объект, противоположный частице во всех отношениях. Так, она должна иметь противоположный частице электрический заряд. Она может "родиться" вместе с одной частицей из вакуума или аннигилировать, т.е. "исчезнуть" вместе с ней путем испускания фотона, который уносит полную энергию и импульс пары "частица-античастица". Дирак предложил рассматривать античастицу как дырку, или вакансию, возникшую после удаления частицы из вакуума, который, согласно его пониманию, является пространственно бесконечным "морем" частиц.

В КЭД взаимодействие электронов и фотонов является слабым и характеризуется так называемой постоянной тонкой структуры $\alpha = 1/c \cong 1/137$. Поэтому теория возмущений по электрон-фотонному взаимодействию является очень существенным моментом КЭД. Однако оказалось, что в ряде процессов низкий порядок приближения

недостаточен, и поправки более высокого порядка, так называемые радиационные поправки, должны быть учтены. Фейнман изобрел новую технику [12], которая позволяет с использованием очень небольшого набора правил и графических обозначений изобразить все разнообразие электродинамических процессов и написать для них соответствующие аналитические выражения. Последние определяют вероятности различных электродинамических процессов и поправки к ним более высоких порядков.

Оказалось, что эта техника очень эффективна. Ее применение позволило выполнить вычисления с очень высокой степенью точности в КЭД. В то же самое время техника Фейнмана универсальна в том смысле, что она может быть также применена и к другим системам, например, при описании взаимодействия между нуклонами и носителями их взаимодействия - π -мезонами.

В конце 50-х годов техника Фейнмана с ее языком диаграмм после относительно небольшой модификации была применена почти одновременно несколькими исследователями к нерелятивистской многочастичной проблеме. Это было сделано в ряде статей при рассмотрении электронного газа в металлах [13,14], Ферми-жидкости [15], газа твёрдых шаров [16] и ядерной материи [17]. В ряде публикаций А.Б. Мигдала и его школы, которые были сведены вместе в монографии [18], идеи теории Ферми-жидкости вместе с диаграммной техникой были применены к такой конечной многочастичной системе как атомное ядро с $Z \gg 1$.

Переход от КЭД к многочастичным системам является вполне естественным. Действительно, ферми-частицы при нулевой температуре могут рассматриваться как образующие вакуум до того, как учтено межчастичное взаимодействие. В этом состоянии все энергетические уровни ниже так называемого *ферми-уровня* (F) заняты частицами, а выше – пусты. Чтобы возбудить такую систему, по крайней мере одна из частиц должна перейти из своего состояния ниже ферми-уровня на уровень выше него. Таким образом, создается вакансия, или дырка, которая является аналогом античастицы в КЭД, и процесс рождения вакансии и частицы выше ферми-уровня описывается простой диаграммой. Учет межчастичного взаимодействия внутри системы достигается рассмотрением нескольких дополнительных диаграмм и написанием соответствующих аналитических выражений.

Существенным упрощением нерелятивистской многочастичной проблемы для атомов, ферми-жидкостей и ядра по сравнению с КЭД является то, что межчастичное

взаимодействие описывается потенциалом, не зависящим от времени. В КЭД же зависимость от времени межэлектронного взаимодействия, его "запаздывание", должна быть принята во внимание. Вот поэтому в КЭД скорость электронов может быть близка к скорости носителя взаимодействия - фотона, т.е. скорости света. Однако, наряду с этим упрощением, многочастичная проблема для атома, ядра и ферми-жидкости имеет очень существенные усложнения. А именно, по крайней мере, часть взаимодействия во всех этих системах достаточно сильна и должна быть учтена не по теории возмущений, т.е. без какого-либо приближения. Для атомов имеется и дополнительная сложность: необходимость аккуратно учесть действие атомного ядра, без которого атом должен был бы развалиться.

Существует еще одно важное различие между атомом как многочастичной системой и другими системами, такими как ферми-жидкость и ядро. Действительно, в атомах межчастичное взаимодействие является чисто кулоновским и известно с высокой степенью точности. Релятивистские поправки к нему весьма малы и обычно могут быть учтены по теории возмущений. Поэтому при решении атомной многочастичной проблемы в большинстве случаев возникает желание выполнить вычисления *ab initio* или, другими словами, исходя из основных принципов и без дополнительных приближений. Это предполагает расчеты без введения каких-либо *подгоночных* параметров, которые позволили бы достичь относительно хорошего согласия с экспериментом.

Ситуация с ядром и ферми-жидкостью в этом смысле качественно другая: взаимодействие между частицами малоизвестно, не ясно также в какой мере трех- или многочастичные взаимодействия действительно несущественны. В таком случае межчастичное взаимодействие следует рассматривать как эффективное, со свободными параметрами, выбранными так, чтобы они могли описать наблюдаемые характеристики самой многочастичной системы. Этот подход был выбран в теории ферми-жидкости, разработанной Л.Д. Ландау и его последователями. В таком подходе считается, что эффективное взаимодействие учитывает и трех- и многочастичные силы, если они существуют. Другая возможность - это выбрать межчастичный потенциал таким образом, чтобы он описывал двухчастичные взаимодействия максимально точно. Тогда многочастичная проблема формулируется в предположении, что только эти силы действуют между составляющими многочастичной системы. В этом направлении

ядерная многочастичная проблема разрабатывалась, начиная с пионерских работ К. Бракнера [19].

В этой книге основное внимание будет сконцентрировано на атомной многочастичной проблеме, к которой мы будем применять теорию возмущений и технику фейнмановских диаграмм, приспособленных к рассмотрению межэлектронного взаимодействия без запаздывания. В качестве первого шага надо выбрать начальное, или нулевое приближение. Лучшим кандидатом для этого является метод ХФ. Сегодня этот подход сам формирует целую область в атомной физике и описан в ряде книг (см., например, [ИС] или [20]). Первая попытка решить атомную многочастичную проблему вне рамок ХФ путем учета как возмущения части межэлектронного взаимодействия (называемой обычно остаточным взаимодействием), которой пренебрегалось в ХФ, была предпринята Х.П. Келли и его школой, начиная с 1956 г. [21]. Он разработал *многочастичную теорию возмущений* (МТВ), основная идея которой состояла в том, чтобы начать с приближения ХФ, а затем учесть остаточное межэлектронное взаимодействие в нескольких первых порядках теории возмущений, иногда вплоть до третьего. К сожалению, число диаграмм, которые следует учесть в МТВ, увеличивается экспоненциально с ростом рассматриваемого порядка теории возмущений.

В то время как различные характеристики невозбужденных легких атомов были вычислены в МТВ сравнительно легко и с высокой точностью, ситуация с атомными процессами, особенно для средних и тяжелых атомов, оказалась гораздо более сложной. Выяснилось, что здесь недостаточно первого и второго порядков. В то же время последовательное включение третьего порядка требует рассмотрения слишком большого числа различных диаграмм. В дополнение к сказанному выше, существенно, что этот подход исключает саму возможность, чтобы некоторый вид коллективных возбуждений, подобных плазмонам в металле или гигантским резонансам в ядрах, вообще существовал в атомах. Чисто теоретически, трудно вообразить, чтобы многоэлектронные атомы были бы исключением в этом смысле. Поэтому в некоторых работах был развит подход, который рассматривает атомные электроны как малый элемент бесконечного электронного газа (см. например, [22,23] и ссылки там). При этом была высказана идея о существовании в атомных электронных оболочках коллективных возбуждений, атомного аналога плазменного колебания или *атомного плазмона* [22]. Однако, при таком рассмотрении неоднородность распределения

плотности атомных электронов учитывалась недостаточно аккуратно, так что ни оцениваемые частоты коллективных колебаний, ни само заключение об их существовании не нашли экспериментального подтверждения в дальнейшем.

Заключение о роли корреляций в атомных процессах было сделано в 1964 г., когда были проведены измерения сечений фотоионизации атомов благородных газов Kr и Xe, почти одновременно А.П. Лукирским, И.А. Брытовым и Т.М. Зимкиной в СССР [24,25] и Д.Л. Эдерером в США [26]. Эти измерения вместе с результатами измерений Дж.А. Сэмсона [27] для Ag показали, что сечение поглощения фотонов атомами в области энергий фотонов от 10 до 100 эВ не только количественно, но даже и качественно отличается от предсказаний метода ХФ, не говоря уже о водородоподобном приближении. Качественное расхождение эксперимента с результатами расчета в подходе ХФ указывало на то, что, по крайней мере, в процессе фотопоглощения роль электронных корреляций не мала и не может рассматриваться как малая поправка к тому, что учитывается приближением ХФ.

В 1964 г. было экспериментально обнаружено, что сечение фотопоглощения атома ксенона достаточно далеко за порогом ионизации промежуточной $4d$ оболочки имеет мощный максимум, названный гигантским резонансом [25,26,28]. Этот результат находился в очевидном противоречии с предсказаниями водородоподобной модели фотоионизации, общепринятой в то время. Сила этого резонанса, сходство с хорошо известными гигантскими резонансами в атомных ядрах вело к предположению, что обнаруженный атомный максимум имеет коллективную природу. Казалось очевидным, что этот максимум мог быть описан качественно как результат возбуждения налетающим фотоном когерентного колебательного движения, по крайней мере, всех десяти электронов, принадлежащих $4d^{10}$ оболочке атома ксенона относительно его ядра. Открытие гигантского резонанса в Xe дало важный толчок попытке сформулировать *ab initio* подход к атомной многочастичной проблеме, который позволил бы продемонстрировать существование коллективных движений в атомах, если таковые вообще существуют. Аналогия с электронным газом наталкивала на мысль использовать для многоэлектронных атомов Приближение Случайных Фаз (ПСФ) (см. [22,23] и ссылки там).

Несколько попыток применить к описанию новых данных ранее разработанные подходы, к примеру, метод парных корреляций [29], метод случайной фазы в упрощенном варианте [30], метод наложения конфигураций [31], а также теорию

многих тел с сильно упрощенным межэлектронным взаимодействием в так называемом сепарабельном приближении [32], не привели к согласию с данными эксперимента. Это означало, что требуется развить более точный подход, в рамках которого было бы возможно достаточно четко отделить многоэлектронные поправки от вклада одноэлектронного приближения, и аккуратно учесть эти поправки. Кроме того, желательно было разработать такой подход, который позволял бы единообразно рассматривать не только один процесс - фотопоглощение, но множество других атомных процессов и характеристик, в которых роль многоэлектронных корреляций, как следовало из качественных оценок, должна была быть очень большой.

Описанию этого нового подхода, т.е. созданию теории многоэлектронных эффектов, и ее применению к расчету широкого круга атомных процессов и характеристик и посвящена настоящая книга, написанная в значительной степени на базе работ авторов и их сотрудников.

В основу излагаемого подхода было положено физическое представление о том, что электронные корреляции в изолированных атомах и простых металлах качественно подобны. Это позволило предположить [22], что существенную роль в атомах играют коллективные эффекты, подобные плазменным колебаниям электронов в твердых телах [32,33]. В то же время представлялось необходимым, вследствие пространственной ограниченности и резкой неоднородности электронной плотности в атомах, с самого начала отказаться от всевозможных сильно упрощающих квазиоднородных приближений. Другим важным фактором, который следовало учесть, являлся обмен между атомными электронами. Очень большая роль межэлектронного обмена в атоме обнаруживается сравнением методов Хартри и Хартри - Фока: успех метода ХФ по сравнению с Хартри целиком обусловлен последовательным учетом обмена в рамках метода ХФ.

Первым шагом описываемой программы исследований была аккуратная численная реализация на электронных вычислительных машинах метода ХФ для основного и, что особенно важно, возбужденных состояний [34]. Следующим принципиально важным шагом было развитие метода учета корреляций, названного Приближением Случайных Фаз с Обменом (ПСФО) и отличающегося от ПСФ последовательным учетом обмена электронов [35-39]. Вскоре ПСФО было обобщено на системы с релятивистскими скоростями [40]. Соответствующая модификация получила название РПСФ. С помощью ПСФО и целого ряда его модификаций с 1969 г.

проводились многочисленные успешные расчеты различных физических процессов взаимодействия атомов с фотонами, электронами и позитронами.

Уже первые расчеты, выполненные в рамках ПСФО, дали очень хорошие результаты и описали максимум, наблюдаемый в сечении фотопоглощения атома ксенона как гигантский резонанс ядерного типа, но многоэлектронной природы. С того времени было предсказано и описано очень много проявлений сильных и необычных многоэлектронных или корреляционных эффектов в атомных характеристиках, а также процессах с участием атомов, ионов и многоатомных образований.

Язык диаграмм, используемый при выводе уравнений ПСФО в [36,37], позволил установить связи с МТВ и *Зависящим от Времени* приближением ХФ (ЗВХФ) [5]. Оказалось, что два метода, ПСФО и МТВ, могут быть успешно объединены. Метод МТВ может быть обобщен и преобразован из теории возмущений с чисто кулоновским межэлектронным взаимодействием в теорию возмущений с эффективным взаимодействием, при этом последнее определено в рамках ПСФО. Каждый порядок такого обобщения включает гораздо больше, чем обычный порядок МТВ. Детальное описание ПСФО для атомной многочастичной проблемы может быть найдено в [АМ] и [АЧ]. Как ХФ или ПСФ, ПСФО может быть применено к многочастичным системам с отличным от кулоновского межчастичным взаимодействием.

Существует важная особенность ХФ, ПСФ и ПСФО, которая делает их качественно отличными от обычной теории возмущений. Выражения, возникающие в рамках теории возмущений, включают только несколько порядков разложения по степеням межчастичного взаимодействия V . При решении дифференциальных или интегральных уравнений ХФ, ПСФ и ПСФО учитывается несколько бесконечных последовательностей в полном разложении по степеням V . Это означает, что ХФ, ПСФ и ПСФО учитывает не только некоторые члены и диаграммы данного порядка по V , но включает также и члены любого порядка по V , вплоть до бесконечного. Необходимо иметь в виду, что просуммировать все порядки теории возмущений по V или, что то же самое, просуммировать все диаграммы, эквивалентно точному решению уравнения Шредингера для рассматриваемой многочастичной системы, что не представляется возможным. Но имеются случаи, когда бесконечные по V последовательности диаграмм, другие, нежели включенные в ПСФО, ПСФ (и конечно, ХФ) должны быть учтены. Существует хорошо разработанные техники для суммирования бесконечных систем так называемых *лестничных диаграмм* [16] и *паркетных диаграмм* [41].

Уравнения, являющиеся результатом суммирования лестничных диаграмм, используются не только в ядерной, но также в атомной и в молекулярной физике. Они особенно важны при описании электронного рассеяния на наружных электронах [42,43], или при изучении спектра двух наружных электронов в поле, создаваемом атомным остовом с заполненными оболочками [44].

При сравнении результатов расчетов с экспериментальными данными были обнаружены также ситуации, когда использование ПСФО оказывается недостаточным, и требуется выйти за его рамки. Различные подходы к этой проблеме были предложены и развиты нами в 1980-90 гг., что позволило существенно расширить спектр рассматриваемых процессов и диапазон изучаемых энергий [АМ,АЧ,45]. В частности, были разработаны обобщенный метод ПСФО (ОПСФО) [45,46], спин - поляризованный вариант ПСФО (СП ПСФО) [47], метод уравнения Дайсона [48,49], методы, объединяющие ПСФО и ОПСФО с Многочастичной Теорией Возмущений (МТВ) [50]. Это позволило рассмотреть более широкий круг атомных процессов, к примеру, Взаимодействия После Столкновения (ВПС) [51], “реакции прямого выбивания” [50] и ряд других.

Появление новых электронных вычислительных машин, в особенности персональных компьютеров последних поколений, необычайно расширило возможности и области применения развитых в данной работе теоретических методов, устранив ряд чисто технических ограничений, таких как малое число точек интегрирования, малое число одновременно учитываемых электронных переходов и т.п. Удалось также сделать развитые методы достоянием не только ближайших коллег, но и широкой научной общественности, как в России, так и за ее рубежами, что стало возможным благодаря публикации в виде отдельных препринтов и книг не только методов расчета и полученных результатов, но и вычислительных программ (см.[52] и ссылки там). Так, была опубликована книга [АЧ], которая содержала дискету с вычислительными программами. В то же время непрерывно продолжалось развитие самой теории многоэлектронных эффектов и методов учета корреляций. Это позволило расширить области применения уже разработанных методов и применять их не только к атомам и ионам, положительным и отрицательным [53-55], но и к квазиатомным образованиям, таким как кластеры металлов и фуллерены [56], двухатомные молекулы [57].

Важная проблема атомной теории многих тел – это выход за рамки ПСФО, согласованно включая другие бесконечные последовательности диаграмм. Имеется несколько упомянутых выше [45-47] обобщений метода ПСФО, но ни один из них не разработан так хорошо и последовательно как ПСФО. Многие из этих обобщений остаются на уровне интуитивных предположений [58].

Для того чтобы решить на чисто теоретической основе, какие последовательности диаграмм должны быть учтены, а какие могут быть опущены, необходимо знать так называемую *область обоснованности* конкретного приближения. Сравнительно легко определить эти диаграммы для бесконечных однородных систем, таких как электронный газ или газ твёрдых шаров радиуса a . Свойства этих систем определяются их плотностью ρ . Последняя связана со скоростью частицы на ферми-уровне v_0 , равной своему импульсу p_0 в атомной системе единиц, следующей зависимостью:

$$\rho = p_0^3 / 3\pi^2. \quad (1.6)$$

Область применимости для ПСФ определяется условием $1/\pi p_0 \ll 1$, которое означает, что плотность системы должна быть высокой, в то время как для газа твёрдых шаров $p_0 a \ll 1$, т.е. плотность должна быть низкой. Эти параметры означают, что за рамками этих приближений поправки оказываются малыми, порядка $1/\pi p_0 \ll 1$ или $p_0 a \ll 1$, соответственно. В отношении ПСФО в работе [59] показано, что его область применимости гораздо шире, чем ПСФ. Она определяется соотношением $1/\pi p_0 < 1$, а не $1/\pi p_0 \ll 1$. Видно, что требования ПСФО менее ограничивающие, что, возможно, объясняет его успех в атомной многочастичной проблеме.

Из этих выражений, которые включают p_0 , видно, что почти невозможно определить реальный малый параметр для сильно неоднородных систем, таких как атом или ядро, где плотность меняется от нуля на поверхности до некоторого значения внутри. Поэтому выбор соответствующего приближения и подтверждение его обоснованности становится очень сложной проблемой для конечных неоднородных систем.

Прежде чем обсуждать детали применения методов ХФ, ПСФО и МТВ к атомной многочастичной проблеме, напомним некоторые другие подходы, которые применяются для решения атомной многочастичной проблемы, но основаны на существенно других идеях. Здесь, во-первых, вспомним так называемый *метод R-матрицы* [60,61], *приближение сильной связи* [62] и *метод наложения конфигураций*

[63]. Весьма эффективным является метод R-матрицы, который дал много интересных результатов. В основном все эти методы, в противоположность ХФ, МТВ и ПСФО, в принципе точны. Но то, что верно в принципе, не всегда верно в реальности. Действительно, чтобы получить конкретные результаты в рамках этих точных методов, необходимыми становятся существенные упрощения. Кроме того, когда используются такие методы как R-матрица или приближение сильной связи, трудно сказать, что реально учитывается в них и чем пренебрегается. Применяя их, трудно дать также физическую интерпретацию механизмов различных рассматриваемых процессов. Прямое сравнение этих методов между собой и с ХФ, МТВ или ПСФО очень сложно.

Развитие теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах и проведение с ее помощью массовых расчетов для большого числа атомов и ионов, как положительных, так и отрицательных, продолжается уже в течение более чем тридцати лет. Отметим, что исходные физические формулы, используемые при выводе наших уравнений, брались из известных книг и учебников [ЛЛ,БЛП,ИС].

Эти исследования развивались в тесном взаимодействии с экспериментаторами, работающими в атомной физике. Особые возможности для исследований электронных корреляций в атомных процессах открылись при использовании синхротронного излучения, источники которого функционируют в основном за рубежом России. Многие предсказания, сделанные в рамках работ настоящего цикла, были подтверждены в исследованиях видных зарубежных экспериментаторов.

В данной книге используется аппарат теории многих тел, основанный на последовательном развитии теории возмущений и делающей её особенно наглядной и удобной технике диаграмм. Аппарат квантовой теории многих тел вместе с «рецептами» по использованию диаграммной технике приведены в Главе 2. Краткое изложение этой техники позволяет научиться пользоваться указанным подходом без последовательного изучения его сложных теоретических основ.

Во всех подходах, используемых в данной книге, первым шагом является приближение Хартри-Фока для начального (основного), или дискретного возбужденного состояний атома, и для возбужденных состояний сплошного спектра. К изложению приближения Хартри-Фока мы обратимся в первом разделе 1 Главы 3. Рассмотрению основанных на этом приближении методов ПСФО и обобщений ПСФО посвящены разделы 3.2 и 3.3, соответственно.

В последующих Главах изучаются конкретных физические процессы.

Литература к гл. 1

1. Хартри Д.Р. Расчеты атомных структур М.: Атомиздат, 1960.
2. Fock V. A. Z. Phys. 1930. V. 61. P. 126 – 135. V. 62. P. 795 – 801.
3. Ramsauer A., Kollath B. Ann. d. Phys., 1921, V. 64. P. 513 - 546.
4. Townsend C., Bailey D., Phil. Mag. 1922. V. 43.P. 593 - 599.
5. Thouless D. J. The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, N.-Y. – London: Academic Press, 1961.
6. Langmuir I., Phys. Rev. 1929. V. 33. P. 954-963.
7. Pines D., Bohm D. Phys. Rev. 1952. V. 85. P. 332-341.
8. Brown G. E. 1972, Many-Body problems. North-Holland, Amsterdam, 1972.
9. Landau L. D. Zhur. Exp. Theor. Fiz. 1956. V. 30, P.1058-1066 (in Russian), Soviet Phys. JETP.1956. V. 3. P. 920-927.
10. Migdal A. B. Journal of Physics. 1944. V. 8. P. 331-345.
11. Amusia M. Ya., Connerade J.-P. Rep. Prog. Phys. 2000. V. 63. P. 41 - 70.
12. Feynman R. P. Quantum Electrodynamics. N.-Y., 1961.
13. Goldstone J. Proc. Roy. Soc. London. 1957. V. 239. P. 267 - 277.
14. Pines D. Elementary Excitations in Solids. N.-Y., 1963.
15. Landau L. D. :Zhur. Exp. Theor. Phys. 1958. V. 35. P. 97 - 106 (in Russian), Soviet Physics JETP. 1958. V. 8. P. 70-78.
16. Application of Quantum Field Theory Methods to Many-Body Problems . / Galitskii V.M. Moscow: Gosatomizdat (in Russian), 1963.
17. Bethe H. A. Annual Review of Nuclear Science. 1971. V. 21 P. 93 - 244.
18. Migdal A. B. Theory of Finite Fermi systems and Applications to Atomic Nuclei, N.-Y.: Wiley (Interscience), 1967.
19. Brueckner K. A. Theory of Nuclear Structure. N.-Y.: Wiley, 1959.
20. Froese-Fischer Ch. The Hartree- Fock Method for Atoms. N.-Y.: Wiley (Interscience), 1977.
21. Atomic Inner-Shell Processes, edited by B. Crasemann / Kelly H. P., N.-Y.: Academic Press, 1963.
22. Amusia M. Ya. Phys. Lett., 1965. V. 14. N 1, P. 36-39.
23. Kirzhnits D.A., Lozovik Yu.E., Shpatakovskaya G.V. Uspekhi Fiz. Nauk, 1975. V. 117, P.3-24.
24. Лукирский А.П., Зимкина Т.М., Изв. АН СССР, сер. физическая, 1963. Т. 27, № 327. P. 817-822.
25. Лукирский А. П., Брытов И. А., Зимкина Т. М. Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. С. 438 -449.
26. Ederer D. L. Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 760-763.
27. Samson J.A.R.. Adv. At. Mol. Phys. 1966. V. 2. P. 178.
28. Лукирский А.П., Зимкина Т.М., Брытов И.А. Известия АН СССР, сер. физическая. 1964. Т. 28. С. 772 - 783.
29. Синаноглу О. Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий. Ред. С.В.Тябликов. М.: Мир, 1966.
30. Altick P. L., Glassgold A. E. Phys. Rev. A. 1964. V. 133. P. 632-640.
31. Int. Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstracts of Papers / Lipskii L. M.-L.: Nauka, 1967. P. 197.
32. Brandt W., Eder L., Lundquist S. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer. 1967. V. 7. P. 185 -195.

33. *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах. Ред. В.Л. Бонч-Бруевич. М.: Мир, 1965
34. *Амусья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В., Шефтель С.И.* ЖЭТФ. 1969. Т. 56. С. 1897-1903.
35. *Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л.В..* ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 160-174.
36. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A.* Case Studies in Atomic Physics. 1975. V. 5. P. 47 -179.
37. *Амусья М. Я., Иванов В. К.* Успехи Физических Наук. 1987. Т. 152. С. 185-230.
38. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V.* Phys. Lett. A. 1970. V. 31. P. 553-554.
39. *Wendin G. J.* Phys. B. 1971. V. 4. P. 1080 - 1091.
40. *Johnson, W., Cheng, K.* Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 978 - 988.
41. *Lande A., Smith R.A.* Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 913 - 921.
42. *Sinanoglu O.* Adv. Chem. Phys. 1964. V. 6. P. 315-334.
43. *Nesbet R.K.* Phys. Rev. 1968. V. 155, P.51 - 56; 1969. V. 175, P.2-10.
44. *Green C.* Phys. Rev. A. 1999. V. 49. P. 3278-3285.
45. *Amusia M.Ya.* Applied Optics. 1980. V. 19, N. 23. P. 4042-4050.
46. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И.* ЖЭТФ, 1980. Т. 78. С. 910-923.
47. *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К.* ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С 115-123.
48. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Давидович Д., Черепков Н.А.* Препринт ФТИ № 663. Л.: изд. ЛИЯФ, 1980.
49. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86 - 96.
50. *Amusia M.Ya., Gribakin G.F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23, N 3. P. 393-402.
51. *Кучиев М.Ю., Шейнерман С.А.* Успехи Физических наук. 1989. Т. 158, № 3. С. 353 - 387.
52. *Амусья М.Я., Чернышева Л.В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов, М.-Л.: Наука, 1983.
53. *Correlations in clusters and related systems.* Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V.K.* Singapore: World Scientific Publ., 1996. P. 73-91.
54. *Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32, N.1. P. R67-R101.
55. *Correlations in clusters and related systems".* Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V. K., Ipatov A. N.* Singapore: World Scientific Publ., 1996. P 141-167.
56. *Physics of clusters.* Eds. Lakhno V.D. and Chuev G.N / *Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D.* Singapore: Wold Scientific Publ. 1998. P. 224-272.
57. *Semenov S.K., Cherepkov N.A.* Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 375-380.

58. Photoionization in VUV and Soft X-R Energy Region, Eds U. Becker and D. Shirley / *Amusia M. Ya.*, N.-Y. – London: Plenum Press, 1996. P.1 - 46.
59. *Shaginian V.R.* Solid State Communications. 1985. V. 55. P. 9-15.
60. Electronic and Atomic Collisions, ed. by G. Watel / *Burke P. G.* North-Holland, Amsterdam-N.-Y.-Oxford, 1978. P. 201.
61. .Atomic Collisions / *Burke P. G., Joachain C.J.* N.-Y-London.: Plenum Press, London, 1993
62. *Smith K., Henry R. J. W., Burke P. G.* Phys. Rev. 1966. V.147. P. 21-29.
63. *Bates G. N. and Altick P. L.* J. Phys. B. 1973. V. 6. P. 653-661.

2. Основы диаграммной техники

2.1. Основные уравнения

Начнем эту главу с фундаментальных уравнений. Состояние одной частицы во внешнем поле с потенциалом U , который в общем случае может зависеть от пространственной координаты частицы \vec{r} и времени t , $U = U(\vec{r}, t)$, описывается волновой функцией. Она в свою очередь также является функцией \vec{r} и t , $\Psi(\vec{r}, t)$. Волновая функция электрона определяется из зависящего от времени уравнения Шредингера, которое в принятой нами системе единиц выглядит следующим образом [ЛЛ]

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

где $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ и x, y, z – компоненты вектора \vec{r} , $|\vec{r}| = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$.

Первый член в квадратной скобке (2.1) представляет оператор *кинетической энергии* частицы, в то время как второй $U(\vec{r}, t)$ является оператором *потенциальной энергии*. В общем случае, *потенциал* $U(\vec{r}, t)$ может зависеть от скорости частицы. Оператор импульса частицы определяется обычным образом

$$\hat{p} = -i\vec{\nabla} \equiv -i \left(\vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (2.2)$$

Здесь \vec{i} , \vec{j} и \vec{k} – единичные векторы в направлении осей x, y и z , соответственно. Используя (2.2), выражение для оператора кинетической энергии может быть представлено в таком же виде, как и в классической механике, $E_{kin} = \hat{p}^2/2$.

Если потенциал U не зависит от t , $U = U(\vec{r})$, уравнение (2.1) и искомая волновая функция преобразуются к следующему виду:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\Delta}{2} + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) &= E \Psi(\vec{r}), \\ \Psi(\vec{r}, t) &= \exp(-iE/t) \cdot \Psi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь E – энергия частицы. Для случая одного электрона в кулоновском потенциале ядра имеем $U(r) = -Z/r$. Уравнение (2.3), так же как и (2.1), легко обобщить для системы N одинаковых частиц, находящихся в поле внешнего потенциала $U(r)$ и взаимодействующих друг с другом потенциалом $V(r_{ij}) = V(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|)$, который зависит только от расстояния между частицами. Прделав это, можно сконструировать

оператор полной энергии для рассматриваемой многочастичной системы. Это есть сумма операторов кинетической энергии движения индивидуальных частиц, к которой следует добавить соответствующую потенциальную энергию взаимодействия с внешним полем и с каждой другой частицей. Теперь этот оператор должен быть применен к полной многочастичной волновой функции Ψ , которая зависит от N векторов \vec{r}_i , $\Psi = \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$. Таким образом, приходим к следующему уравнению:

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} + U(r_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V(r_{ij}) \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.4)$$

Все известные до настоящего времени микроскопические частицы принадлежат к одному из двух типов, называемых *фермионами* и *бозонами* [ЛЛ]. Эти частицы имеют полуцелое и целое значения спина, т.е. собственного (или внутреннего) углового момента, соответственно. Уравнение Шредингера для них одно и то же, но симметрия полной волновой функции $\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots \vec{r}_N)$ системы фермионов и бозонов, т.е. ее изменение при перестановке координат пары частиц $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$, - различная. В одной и той же точке пространства могут находиться только фермионы с разными проекциями спинов. Что касается электронов, спин которых равен $1/2$, то только два из них, с проекциями $+1/2$ и $-1/2$, могут быть в одной точке пространства. В противном случае волновая функция с совпадающими координатами $\vec{r}_i = \vec{r}_k$ равна нулю, а для этого она должна быть антисимметрична при замене $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$. Для бозонов перестановка пространственных координат частиц с одинаковой проекцией спина не меняет волновой функции Ψ , которая поэтому симметрична при замене $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_k$.

Чтобы получить из (2.4) уравнение для многоэлектронного атома, надо заменить потенциал $U(r_i)$ на $-Z/r_i$ и $V(r_{ij})$ на $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, что приводит к следующему выражению

$$\left[-\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.5)$$

Отметим, что уравнение (2.4) может быть использовано также для описания других многочастичных нерелятивистских систем, т.е. таких, составляющие которых движутся со скоростями v много меньшими скорости света c . Например, уравнение (2.4) может быть легко обобщено для того, чтобы описать, скажем, двухатомную молекулу, состоящую из двух разных атомов a and b с зарядами ядра Z_a и Z_b , соответственно. Снова, как это уже было сделано выше, нужно просто взять операторы

полной кинетической и потенциальной энергии и применить их к волновой функции полной системы. Тогда получается:

$$\left[-\frac{\Delta_a}{2M_a} - \frac{\Delta_b}{2M_b} + \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \frac{Z_a}{r_{ia}} + \frac{Z_b}{r_{ib}} \right) \right] \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{R}_a, \vec{R}_b, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

Здесь $r_{ab} = |\vec{R}_a - \vec{R}_b|$, $r_{ia} = |\vec{r}_i - \vec{R}_a|$ и $r_{ib} = |\vec{r}_i - \vec{R}_b|$, \vec{R}_a и \vec{R}_b являются координатами ядер a и b , соответственно. Обобщение (2.6) для многоатомной молекулы очевидно.

Уравнение (2.5) является основным для многоэлектронных атомов, которые рассматриваются в этой книге.

В этом уравнении полностью пренебрегается релятивистскими эффектами, включая наиболее важные из них. В частности, пренебрегается так называемым спин-орбитальным взаимодействием, которое связывает спин электрона с его орбитальным угловым моментом. Оно может быть учтено добавлением, наряду с потенциалом $(-Z/r)$, еще и так называемого спин-орбитального члена [ИС]. Для тяжелых атомов, особенно для их внутренних электронов, скорость которых сравнима со скоростью света, эта добавка недостаточно точна, и требуются более радикальные изменения в уравнении (2.5). А именно, для случая одного электрона в кулоновском поле ядра, вместо уравнения Шредингера (2.3), надо использовать уравнение Дирака [БЛП]

$$\left(-ic\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} - \beta c^2 - \frac{Z}{r} \right) \Psi(r) = E \Psi(r). \quad (2.7)$$

Здесь $\vec{\alpha}$ и β есть матрицы Дирака размером 4×4 , а волновая функция ψ есть четырехкомпонентный вектор [БЛП], c – скорость света; энергия E включает энергию c^2 – массу покоя электрона. Хотя уравнение (2.7) выглядит очень просто, но решение его гораздо сложнее, чем (2.3), т.к. представляет в действительности систему из четырех связанных уравнений.

Аналогично уравнению (2.5) система уравнений, описывающая релятивистский атом с N электронами, может быть представлена в виде.

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-ic\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}_i - \beta c^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (2.8)$$

Это уравнение очень часто используется в исследованиях тяжелых атомов и релятивистских атомных столкновений [1-3], хотя в такой записи имеется важная фундаментальная неточность. Действительно, межэлектронное взаимодействие не

является чисто кулоновским [БЛП]. Если электроны быстрые, т.е. их скорость приближается к скорости света, надо учесть *запаздывание* в их взаимодействии, или, другими словами, его зависимость не только от разности координат частиц r_{ij} , но также от временной разности $(t_i - t_j)$. Согласно квантовой электродинамике, электроны взаимодействуют путем обмена фотонами, скорость которых равна скорости света. Кроме этого, в процессе движения электроны и фотоны могут создавать, по крайней мере, временно, или *виртуально*, дополнительно некоторое число электрон-позитронных пар из вакуума. В результате, вместо уравнения (2.8) в действительности имеется практически нерешаемая система уравнений для реально неограниченного числа частиц. К счастью, однако, даже для атомов с большим зарядом ядра вышеупомянутые поправки очень малы и могут быть учтены как возмущения к уравнению (2.8) [4-6].

Если многочастичная система подвергается воздействию внешнего поля, зависящего от времени, приведенные выше уравнения должны быть модифицированы. Член $E\Psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ должен быть заменен членом, зависящим от времени $i\partial\Psi(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/\partial t$. Это есть следствие того факта, что многочастичная система, находящаяся в зависящем от времени внешнем поле, не имеет определенной энергии. Действительно, только полная энергия многочастичной системы в поле (вместе с энергией поля) может иметь определенное значение. Чтобы учесть взаимодействие с этим полем, к оператору потенциальной энергии $U(r)$ должен быть добавлен член, который описывает взаимодействие с этим дополнительным полем. Проиллюстрируем это двумя примерами, которые будут важны для этой книги. Присутствие однородного электрического поля с напряжённостью $\vec{E}(t)$, действующего на атом с N электронами, учитывается добавлением к оператору потенциальной энергии следующего выражения:

$$\Delta U(t) = \sum_{i=1}^N \vec{E}(t) \vec{r}_i. \quad (2.9)$$

Электромагнитное поле с векторным потенциалом $\vec{A}(\vec{r}, t)$ и скалярным потенциалом $\phi(\vec{r}, t)$ учитывается путем изменения оператора кинетической энергии и добавлением скалярного потенциала [БЛП]. Для уравнения Шредингера это означает введение следующей замены:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}^2}{2} \rightarrow \sum_{i=1}^N \left(\left(\hat{p} - \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + \phi(\vec{r}, t) \right). \quad (2.10)$$

Для уравнения Дирака требуется аналогичная замена:

$$\sum_{i=1}^N c \vec{\alpha} \hat{p}_i \rightarrow \sum_{i=1}^N \left[c \vec{\alpha} \left(\hat{p}_i - \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t) \right) + \phi(\vec{r}_i, t) \right]. \quad (2.11)$$

Однако в этой книге рассматриваются только те случаи, когда электромагнитное поле достаточно слабо, так что его можно учитывать только как малое возмущение.

Во всех упомянутых выше случаях очень трудно решить точно уравнения Шредингера (2.3) или Дирака (2.7). Почти невозможно найти и представить даже численно соответствующую волновую функцию Ψ , которая для N частиц зависит от $3N$ переменных. Вот почему, как это уже обсуждалось во введении, упрощения являются неизбежными.

Чтобы описать коротко общий подход к этой проблеме, сделаем следующее. Уравнения Шредингера и Дирака очень часто представляются в компактной форме введением оператора Гамильтона \hat{H} , или *гамильтониана*, которым обозначается все, заключенное в квадратные скобки в этих уравнениях. Поэтому уравнение Шредингера, зависящее от времени, имеет вид

$$\hat{H}\Psi = i\partial\Psi/\partial t, \quad (2.12)$$

а стационарное уравнение Шредингера записывается соответственно в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.13)$$

Разделим полный гамильтониан \hat{H} на две части, \hat{H}_0 и \hat{H}_1 , $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$. В первую часть - в *невозмущенный гамильтониан* \hat{H}_0 - естественно включить сумму одночастичных операторов кинетической и потенциальной энергий отдельных электронов \hat{h}_i , $\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$. Тогда оставшаяся часть гамильтониана \hat{H}_1 будет включать только межчастичное взаимодействие. Можно сначала учесть \hat{H}_0 путем решения соответствующего уравнения для независимого движения одной частицы, и затем попытаться учесть \hat{H}_1 как возмущение. Такой подход, хотя и выглядит вполне естественным, ведет к очень большим трудностям и всегда требует использования довольно сложных волновых функций для всей многочастичной системы.

Поэтому мы сконцентрируем наше внимание на другом подходе, который возвращает нас к идеям Фейнмана [7] и позволяет избежать необходимости знать полную волновую функцию многочастичной системы. Что нам нужно для конкретных вычислений, так это одночастичные волновые функции и относительно простые интегралы, так называемые матричные элементы. Подынтегральные выражения

последних включают произведения двух или четырех одночастичных волновых функций и взаимодействие с внешним полем, или межчастичное взаимодействие, соответственно.

2.2. Решение одночастичных уравнений

Имеется ряд случаев, когда уравнение (2.13) имеет аналитическое решение. Для начала рассмотрим свободную частицу. Ее волновая функция $\varphi(\vec{r})$ является *плоской волной* и характеризуется импульсом частицы \vec{p} [ЛЛ]:

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\vec{p}\vec{r}) \quad (2.14)$$

Здесь импульс \vec{p} связан с энергией частицы E соотношением $E = \vec{p}^2/2$. Численные коэффициенты в (2.14) определяются из условия нормировки волновых функций:

$$\int \varphi_{\vec{p}}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(\vec{p} - \vec{p}'), \quad (2.15)$$

где $\delta(\vec{p} - \vec{p}')$ дираковская трехмерная *дельта-функция*, которая определяется из следующего интегрального соотношения:

$$\int f(\vec{q}) \delta(\vec{q} - \vec{a}) d\vec{q} = f(\vec{a}). \quad (2.16)$$

Состояния частицы, описываемые различными волновыми функциями, но имеющие те же самые энергии, называются *вырожденными*. Поэтому состояние свободной частицы является неявно вырожденным, так как все бесконечное число состояний с различными \vec{p} , но с тем же самым значением модуля $|\vec{p}|$, имеет ту же самую энергию.

Рассмотрим электрон в кулоновском поле ядра, которое описывается уравнением (2.3) с $U(r) = -Z/r$. Так как кулоновское поле является сферически симметричным, то возможно (и удобно) представлять волновую функцию как произведение радиальной $R(r)$, угловой $Y(\theta, \phi)$ и спиновой χ частей:

$$\varphi_{n(E)lms}(\vec{r}) = R_{n(E)}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_s. \quad (2.17)$$

Здесь n есть *главное квантовое число*, l – *угловое (или орбитальное) квантовое число*, и m и s – проекции углового и спинного моментов, соответственно, на одно произвольно заданное направление системы координат, θ и ϕ – полярный и азимутальный углы вектора \vec{r} . Значения n , l и m есть целые числа и могут принимать следующие значения: n – любые от 1 до ∞ , в то время как m и l меняются внутри следующих интервалов: $0 \leq l \leq (n-1)$, и $-l \leq m \leq l$. Проекция спина s электрона принимает 2 значения: $1/2$ или $-1/2$.

Аналитическое выражение для $Y_{lm}(\theta, \phi)$, χ_s и формулы, которые помогают интегрировать по угловым переменным θ , ϕ и суммировать по спиновым проекциям s различные произведения этих функций, могут быть найдены, к примеру, в книге [ИС]. Общие аналитические выражения для радиальных волновых функций довольно сложны, однако они приведены почти во всех учебниках по квантовой механике, например, в [ЛЛ].

В кулоновском поле $-Z/r$ существует бесконечное число связанных состояний с дискретными значениями энергий E_n , $E_n = -1/2n^2$, соответствующих различным n . Состояния с заданным главным квантовым числом n являются $2n^2$ -кратно вырожденными: существует $2n^2$ состояний с такой же энергией, но разными волновыми функциями. Они образуют так называемую *атомную оболочку*, или просто *оболочку*. Она имеет $2(2l+1)$ состояний с тем же l , но разными m и s . Набор состояний с данным n и l является $2(2l+1)$ -кратно вырожденным и образует *подоболочку*. Однако в дальнейшем это состояние с определенными n и l чаще будем называть оболочкой (например $1s$ или $3d$ оболочка) за исключением специальных случаев. Волновые функции ортогональны и могут быть нормированы (т.е. *ортонормированы*). Это означает, что выполняется следующее соотношение:

$$\int \varphi_{nlms}^*(\vec{r}) \varphi_{n'l'm's'}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{ss'} \quad (2.18)$$

Здесь $\delta_{jj'}$ - символ Кронекера, $\delta_{jj} = 1$ и $\delta_{jj'} = 0$, если $j \neq j'$.

Для положительной энергии, т.е. в *сплошном спектре*, волновая функция электронного состояния существует для любого значения $E > 0$. Помимо энергии E она определяется также квантовыми числами l , m , и s . Условие нормировки для положительной энергии несколько другое, чем (2.18): символ Кронекера $\delta_{nn'}$ заменяется на одномерную дельта-функцию $\delta(E-E')$:

$$\int \varphi_{Elms}^*(\vec{r}) \varphi_{E'lms}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta(E-E') \quad (2.19)$$

Интегралы между волновыми функциями сплошного и дискретного спектров равны, естественно, нулю.

В дальнейшем мы будем часто обозначать состояние, определяемое набором квантовых чисел, включая энергию (или импульс) одной буквой, например, i или k . Так, в случае кулоновского потенциала $i \equiv n(E), l, m, s$. Полный набор всех волновых функций – решений одночастичных уравнений Шредингера – имеет очень важное свойство, называемое полнотой [ЛЛ], которое представляется равенством:

$$\sum_k \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.20)$$

Суммирование в (2.20) включает и интегрирование по непрерывному спектру, если волновая функция определена сплошным набором значений импульса в случае свободной частицы или энергий в случае кулоновского потенциала. Уравнения (2.18) и (2.20), взятые вместе, позволяют представить любую функцию $f(\vec{r})$ в виде разложения по всему ряду решений любого заданного уравнения Шредингера:

$$f(\vec{r}) = \sum_k f_k \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Здесь, как и в (2.20), суммирование по k включает и интегрирование. Коэффициенты f_k определяются, согласно (2.20), из следующего интеграла

$$f_k = \int f(\vec{r}) \varphi_k^*(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.22)$$

В дальнейшем мы будем нередко использовать такое разложение.

Теперь рассмотрим N невзаимодействующих одинаковых частиц в потенциале $U(r)$. Интересно знать, какие состояния должны быть заняты этими частицами для того, чтобы полная система имела наименьшую возможную энергию. Это происходит по-разному для фермионов и бозонов. Фермионы, т.е. в нашем случае атомные электроны, могут находиться только в разных состояниях k . Поэтому даже если энергия системы наименьшая, занятыми оказываются уровни, соответствующие не только низшей энергии одной частицы в потенциале $U(r)$. С ростом числа N частицы будут занимать один энергетический уровень за другим, начиная с наименьшего и далее к более высоким, до так называемого *Ферми-уровня* F . Квантовые числа F для заданного потенциала $U(r)$ будут зависеть от числа частиц N .

2.3. Диаграммы движения отдельной частицы

В этом параграфе мы представим диаграммную технику, с помощью которой рассмотрим вначале одночастичное уравнение Шредингера (2.3), а затем обобщим ее для рассмотрения многочастичных систем. Для этой цели преобразуем дифференциальное уравнение (2.3) в интегральное. Удобно предположить, что рассматриваемая частица находится под действием двух потенциалов, а именно, $[U(r) + W(r)]$, вместо одного $U(r)$. Выделим из соответствующего полного гамильтониана \hat{H} гамильтониан \hat{H}_0 , который включает операторы кинетической энергии $T = -\Delta/2$, и потенциальной энергии $U(r)$: $\hat{H}_0 = -\Delta/2 + U(r)$. Введем две функции $\psi_E(r)$ and $\varphi_E(r)$,

которые описывают состояния частицы с одной и той же энергией, но соответствуют разным гамильтонианам, а именно \hat{H} и \hat{H}_0 . Это означает, что

$$\begin{aligned} (\hat{H} - E_k) \psi_k(\vec{r}) &= 0 \\ (\hat{H}_0 - E_k) \phi_k(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Здесь k , как и в предыдущем разделе, обозначает полный набор квантовых чисел, включая энергию E_k . Представим уравнение для $\psi_k(\vec{r})$ в интегральной форме:

$$\psi_k(\vec{r}) = \phi_k(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) W(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.24)$$

Теперь найдем аналитическое выражение для так называемой *функции Грина* $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k)$. Для этого надо подействовать на уравнение (2.24) оператором $(\hat{H}_0 - E_k)$. Тогда ясно, что для удовлетворения уравнения (2.23) функция Грина должна быть решением следующего уравнения:

$$(\hat{H}_0 - E) G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.25)$$

Легко показать, что если оператором $(\hat{H}_0 - E_k)$ подействовать на координату \vec{r}' вместо \vec{r} , уравнение (2.25) также оказывается верным. Согласно (2.21), можно представить $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ как разложение по полному набору функций $\phi_k(\vec{r})$:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{k'} f_{k'}(\vec{r}, E) \phi_{k'}(\vec{r}'). \quad (2.26)$$

Коэффициенты $f_k(\vec{r}, E)$ могут быть найдены довольно просто. Для этого следует подействовать оператором $(\hat{H}_0 - E)$ на координату \vec{r}' в (2.26) и воспользоваться уравнением (2.25), что ведет к следующему соотношению:

$$\sum_{k'} f_{k'}(\vec{r}, E) (E_{k'} - E) \phi_{k'}(\vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.27)$$

Умножая (2.27) на $\phi_k^*(\vec{r}')$ и интегрируя по \vec{r}' , получим выражения для коэффициентов $f_k(\vec{r}, E)$, что приводит к выражению для функции Грина:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_k \frac{\phi_k^*(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}')}{E - E_k + i\eta} \quad (2.28)$$

Здесь суммирование ведется по полному набору состояний - решений (2.3). Выражение (2.28) надо рассматривать в пределе $\eta \rightarrow 0$. Этот член вводится в знаменатель, чтобы точно определить, как решить проблему сингулярности в (2.28), которая появляется, когда E равно одному из значений E_k .

Заметим, что полюса функции Грина $E = E_k$ определяют одночастичные энергии. Вычеты функции Грина при $\vec{r} = \vec{r}'$ определяют одночастичную плотность $\rho_k(\vec{r})$

$=|\varphi_k(\vec{r})|^2$, т.е. вероятность обнаружить в точке \vec{r} рассматриваемую частицу, которая сама находится в состоянии k [ЛЛ]. Эти свойства функции Грина будут очень важны при дальнейшем рассмотрении рассеяния налетающей частицы на мишени - многочастичном объекте.

Простое уравнение (2.25) может быть решено символически. Для этого представим его в операторной форме:

$$(\hat{H}_0 - E)\hat{G}_0(E) = -\hat{1}. \quad (2.29)$$

Это уравнение имеет операторное же решение:

$$\hat{G}_0(E) = \frac{\hat{1}}{(E - \hat{H}_0)} \equiv (E - \hat{H}_0)^{-1}. \quad (2.30)$$

Очевидно, что аналогично G_0 , можно получить функцию Грина G для уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H} вместо \hat{H}_0 . Это может быть сделано заменой в (2.28) величин E_k и $\varphi_k(\vec{r})$ на энергии и волновые функции $\psi_k(\vec{r})$, которые являются решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H} . В операторном уравнении (2.30) то же самое может быть достигнуто заменой \hat{H}_0 на \hat{H} , что ведет к общей операторной формуле для одночастичной функции Грина:

$$\hat{G}(E) = (E - \hat{H})^{-1} \quad (2.31)$$

Наряду с интегральной формой для уравнения Шредингера (2.24) в дальнейшем потребуется и интегральное уравнение для функции Грина. В операторной форме его можно легко получить из (2.31), используя (2.30) и имея в виду, что $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$. Тогда в операторном виде получаем

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}. \quad (2.32)$$

В аналитической форме это уравнение выглядит следующим образом:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G(\vec{r}'', \vec{r}', E) d\vec{r}'' \quad (2.33)$$

Ясно, что благодаря произвольному выбору $U(r)$ и $W(r)$ существует выражение для $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$, аналогичное уравнению (2.28) для $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_{k'} \frac{\psi_k^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}')}{E - E_k + i\eta}. \quad (2.34)$$

Уравнения (2.24) и (2.33) можно представить в виде бесконечного ряда по степеням потенциала W . Это можно сделать серией последовательных приближений в этих уравнениях. На первом шаге точные функции $\psi_k(\vec{r})$ и точная функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ в подынтегральном выражении должны быть заменены нулевыми

приближениями $\phi_k(\vec{r})$ и $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$ соответственно, что дает первое приближение. В качестве следующего шага точные значения волновой функции и функции Грина в подынтегральном выражении должны быть заменены членами первого приближения, что дает второе приближение. Продолжение такой итеративной процедуры ведет к бесконечной последовательности, которая для волновой функции выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_k(\vec{r}) = & \phi_k(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}', E_k) W(r') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}' + \\ & + \iint G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E_k) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}', E_k) W(r') \phi_k(\vec{r}') d\vec{r}'' d\vec{r}' + \dots \end{aligned} \quad (2.35)$$

Разложение для функции Грина выглядит так же:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}', E) = & G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}', E) d\vec{r}'' + \\ & + \iint G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) W(r'') G_0(\vec{r}'', \vec{r}''', E) W(r''') G_0(\vec{r}''', \vec{r}', E) d\vec{r}'' d\vec{r}''' + \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

Если взаимодействие $W(r)$ мало, достаточно учесть несколько первых членов в этом разложении.

Можно представить разложения (2.35) и (2.36) графически с помощью диаграмм, используя ниже следующие обозначения.

а). Тонкая линия со стрелкой вправо и точкой на одном конце представляет волновую функцию частицы $\phi_k(\vec{r})$ и $\phi_k^*(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{ccc} \bullet \longrightarrow & \Leftrightarrow & \phi_k(\vec{r}), \end{array} \quad (2.37a)$$

$$\begin{array}{ccc} \longrightarrow \bullet & \Leftrightarrow & \phi_k^*(\vec{r}), \end{array} \quad (2.37a')$$

б). То же самое, но с жирной линией представляет волновые функции частицы $\psi_k(\vec{r})$ и $\psi_k^*(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{ccc} \bullet \longrightarrow & \Leftrightarrow & \psi_k(\vec{r}), \end{array} \quad (2.37b)$$

$$\begin{array}{ccc} \longrightarrow \bullet & \Leftrightarrow & \psi_k^*(\vec{r}), \end{array} \quad (2.37b')$$

в). Тонкая линия со стрелкой вправо и двумя точками на концах представляет функцию Грина для частицы $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E)$

$$\begin{array}{ccc} \bullet \longrightarrow \bullet & \Leftrightarrow & G_0(\vec{r}, \vec{r}', E), \end{array} \quad (2.37c)$$

г). То же самое, но с жирной линией представляет точную функцию Грина для частицы $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$

$$\vec{r} \bullet \text{---} \text{---} \text{---} \bullet \vec{r}' \quad \Leftrightarrow \quad G(\vec{r}, \vec{r}', E), \quad (2.37d)$$

д). Вертикально ориентированная волнистая линия с крестиком на конце обозначает потенциал $W(r)$

$$\begin{array}{c} \bullet \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \times \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad W(r) \quad (2.37e),$$

где точка означает точку взаимодействия с потенциалом.

Используя эти элементы, уравнения для волновых функций и функции Грина могут быть представлены в виде диаграмм. Ниже мы приводим оба выражения в виде бесконечной последовательности и интегрального уравнения:

Волновая функция $\psi_k(\vec{r})$:

$$\vec{r} \bullet \text{---} \text{---} \text{---} = \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \dots \quad (2.38a)$$

$$\vec{r} \bullet \text{---} \text{---} \text{---} = \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$$

Функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$:

$$\vec{r} \bullet \text{---} \text{---} \text{---} \bullet \vec{r}' = \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} + \dots \quad (2.38b)$$

$$\vec{r} \bullet \text{---} \text{---} \text{---} \bullet \vec{r}' = \text{---} \text{---} \text{---} + \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$$

Диаграммы (2.38a) и (2.38b) можно рассматривать как изображения развития во времени процесса взаимодействия между рассматриваемой частицей и внешним полем, представленным своим потенциалом $W(r)$. Время рассматривается как возрастающее слева направо, в общем случае от $-\infty$ к $+\infty$, или другими словами, от начала к концу рассматриваемого процесса. Как уже упоминалось во Введении, Р.Фейнман ввел диаграммное изображение физических процессов в квантовой

электродинамике [7]. В настоящей книге этот метод используется в значительно упрощенном варианте и адаптирован к специфике нерелятивистской многочастичной проблеме (детали см. в [8-11, АМ, АМУ]). Движение или распространение рассматриваемой частицы от одного момента взаимодействия с потенциалом $W(r)$ к другому в точках $\vec{r}^{(n)}$ and $\vec{r}^{(n+1)}$ представляется соответствующей функцией Грина. Поэтому последняя очень часто называется *пропагатором*.

Как вспомогательный, рассмотрим пример системы из N невзаимодействующих частиц в потенциалах $U(r)$ и $W(r)$. Основное внимание в этой книге будет уделено атомам в состоянии с наинизшей возможной энергией, т.е. находящимся в *основном состоянии*. Поэтому эти N частиц занимают все возможные низшие уровни энергии в поле потенциала $U(r)$, которое рассматривается как притягивающее, вплоть до Ферми-уровня F .

Чтобы изобразить систему из N частиц, можно начать с изображения всех N линий, направленных слева направо. Если N мало и равно 2 или 3, такой метод допустим. Для $N \gg 1$ он становится очень неудобным. Для существенного упрощения соответствующих диаграмм, основное состояние с N частицами можно рассматривать как вакуум и не изображать его совсем. Переход частицы, которая изначально была в состоянии i ниже Ферми-уровня ($i \leq F$), может произойти только в любое незанятое состояние k над Ферми-уровнем ($k > F$), переход в другие состояния запрещен в соответствии с принципом Паули. Поэтому в качестве вакуума можно рассматривать только такие состояния системы, в которых все уровни ниже Ферми-уровня заняты ($i \leq F$), а выше – свободны ($k > F$). Состояние вакуума невырождено. Для конечных систем вакуум соответствует состоянию с полностью заполненными подболочками (см. определение в Разделе 2.2). Мы вообще не будем рисовать вакуум, но представим только переход из состояния i в k ($i \leq F, k > F$) как *рождение частично-дырочной пары*. Дырка (или *вакансия*) будут изображаться теми же самыми линиями, что и частица (и волновая функция, и функция Грина), но со стрелкой, направленной влево. При этом следующие обозначения будут добавлены к (2.37):

а). Тонкая линия со стрелкой влево и точкой на конце представляет волновые функции дырки (вакансии) $\phi_i^*(\vec{r})$ и $\phi_i(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{c} \leftarrow \bullet \\ r \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \phi_i^*(\vec{r}), \quad (2.39a)$$

$$\begin{array}{c} \bullet \rightarrow \\ r \end{array} \quad \Leftrightarrow \quad \phi_i(\vec{r}), \quad (2.39a')$$

б). То же самое, но с жирной линией представляет волновые функции дырки $\psi_i^*(\vec{r})$ and $\psi_i(\vec{r})$, соответственно

$$\begin{array}{ccc} \text{---} \blacktriangleleft \text{---} & \Leftrightarrow & \Psi_i^*(\vec{r}), \\ r \text{---} \blacktriangleleft \text{---} & \Leftrightarrow & \Psi_i(\vec{r}), \end{array} \quad (2.39b)$$

$$r \rightarrow \quad \Leftrightarrow \quad \psi_i(\vec{r}), \quad (2.39b')$$

в). Тонкая линия со стрелкой влево и двумя точками на концах представляет функцию Грина дырки $G_0^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i)$

$$\text{Diagram: A horizontal line with a solid dot on the left labeled } \vec{r} \text{ and a solid dot on the right labeled } \vec{r}'. \text{ A thick black arrow points from } \vec{r}' \text{ to } \vec{r}. \quad \Leftrightarrow \quad G_0^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i), \quad (2.39c)$$

г). То же самое, но с жирной линией представляет функцию Грина дырки $G^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i)$

$$\mathbf{r} \bullet \mathbf{r}' \Leftrightarrow G^h(\vec{r}, \vec{r}', E_i). \quad (2.39d)$$





Обозначение для внешнего потенциала $W(r)$ остается прежним.





Если рассматриваемая конечная система имеет несколько частиц (дырок) выше (ниже) Ферми-уровня, каждая из них должна быть изображена отдельно. Для объектов с макроскопически большим числом $N \gg 1$, таких как жидкости или твердые тела, присутствие нескольких частиц n над Ферми-уровнем или дырок ниже его обычно не существенно. Соответствующие поправки очень малы, будучи порядка $n/N \ll 1$. Для этих объектов их основное состояние можно рассматривать как вакуум независимо от точного числа N .

Даже для систем с N невзаимодействующими частицами имеется существенное различие между функциями Грина частиц и дырок, а именно, сумма по k для состояний частиц включает только члены с $k > F$, в то время как для дырок сумма берется только по $i \leq F$.


Теперь учтем воздействие $W(r)$ для всех N частиц и установим связь между функциями Грина (2.30) и (2.34), т.е. между

И


 () ИЛИ  ()

 () ИЛИ  ().


Эта связь становится существенно отличной от приведенной в (2.38а,б), так как появляются новые элементы взаимодействия с потенциалом $W(r)$. Действительно, вместе с элементом рассеяния частицы на потенциале


(2.40a)

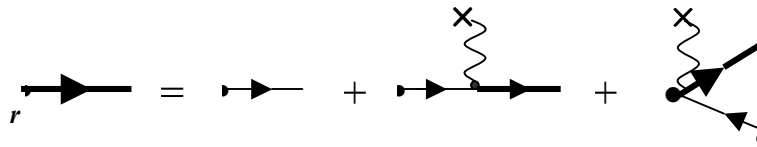
добавляются три других элемента. Это – рассеяние дырки (вакансии)

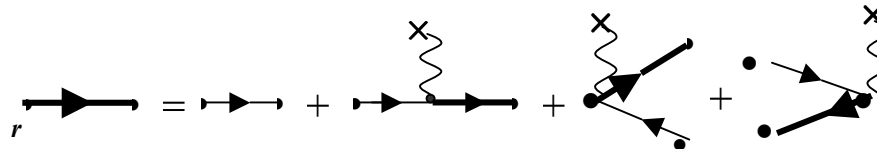

(2.40b)

и элементы рождения и аннигиляции частично-дырочной пары


(2.41)

В результате, после учета этих элементов, уравнения для волновой функции и функции Грина оказываются следующими:


(2.42a)


(2.42b)

Последние члены в правой части этих уравнений называются диаграммами «назад по времени», так как они включают элемент обращения времени, в то время как все другие, приведенные выше, называются диаграммами «вперед по времени».

Аналитически действие внешнего статического потенциала $W(r)$ на частицу представляется матричным элементом $\langle k | W | k' \rangle$ [ЛЛ]

$$\langle k | W | k' \rangle \equiv \int \varphi_k^*(\vec{r}) W(r) \varphi_{k'}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.43)$$

Чтобы описать следующие шаги в использовании аппарата теории многих тел, необходимо приводить не только диаграммы, но и аналитические выражения для волновых функций. Подставляя (2.28) в (2.24) и помня о различии между функцией

Грина частицы и дырки, получаем аналитическое выражение, соответствующее (2.42a):

$$\psi_k(\vec{r}) = \varphi_k(\vec{r}) + \sum_{k' > F} \frac{\varphi_{k'}(\vec{r})}{E_k - E_{k'}} \langle k' | W | \tilde{k} \rangle + \sum_{i \leq F} \frac{\varphi_i(\vec{r})}{E_k - E_i} \langle i | W | \tilde{k} \rangle, \quad (2.44)$$

где $\langle k' | W | \tilde{k} \rangle \equiv \int \varphi_{k'}^*(\vec{r}) W(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}) d\vec{r}$.

Теперь мы имеем все необходимое, чтобы представить движение одной частицы в системе многих невзаимодействующих частиц, находящихся во внешнем не зависящем от времени поле.

2.4. Учет внешнего поля, зависящего от времени, и межчастичного взаимодействия.

Начнем этот раздел с рассмотрения простейших возможных эффектов от внешнего зависящего от времени поля $\vec{A}(\vec{r}, t)$, действующего на систему из $N \gg 1$ идентичных ферми-частиц, которые движутся в потенциале $U(r)$. Допустим, что изначально система находится в основном состоянии, со всеми занятыми одночастичными уровнями ниже Ферми-уровня и свободными – выше этого уровня. После разложения зависящего от времени потенциала в интеграл Фурье его можно представить бесконечной совокупностью членов $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ с частотами ω :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \int [\vec{A}(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} + \vec{A}^*(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t}] d\omega. \quad (2.45)$$

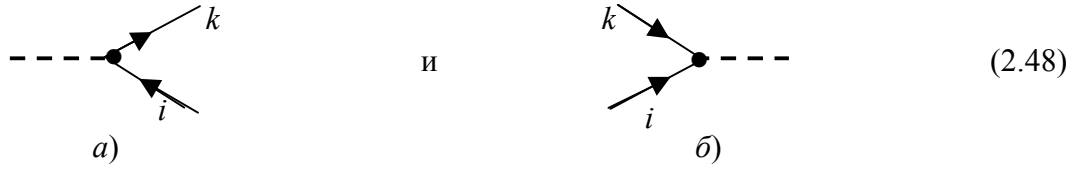
Поэтому, не теряя общности, можно рассматривать элементарное действие внешнего поля как излучение или поглощение кванта поля $\vec{A}(\vec{r}, t)$ с частотой ω . Поле $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ обозначается пунктиром с кружком на конце, что обозначает взаимодействие между полем и частицей:

$$- \cdots \bullet \quad \Leftrightarrow \quad \vec{A}(\vec{r}, \omega). \quad (2.46)$$

Потенциал $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, действующий на рассматриваемую систему, ведет к переходу частицы с уровня i ниже Ферми-уровня на уровень k выше его. Можно сказать, что в результате поглощения кванта внешнего поля $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ возникает частично-дырочная пара $k-i$. В низшем порядке теории возмущений по $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ действие этого поля описывается матричными элементами [ЛЛ]

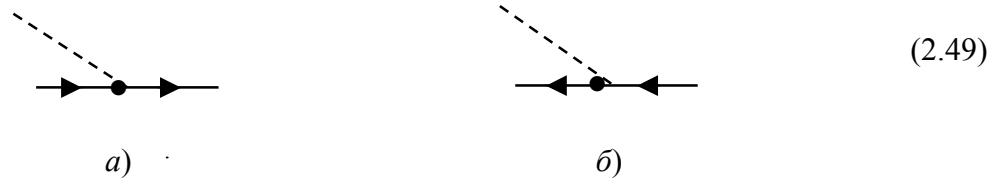
$$\langle k | \vec{A} | i \rangle \equiv \int \varphi_k^*(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}, \omega) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Частично-дырочная пара $k\bar{i}$ может «аннигилировать», т.е. исчезнуть, испуская квант внешнего поля. Рождение и аннигиляция представляются следующими диаграммами:



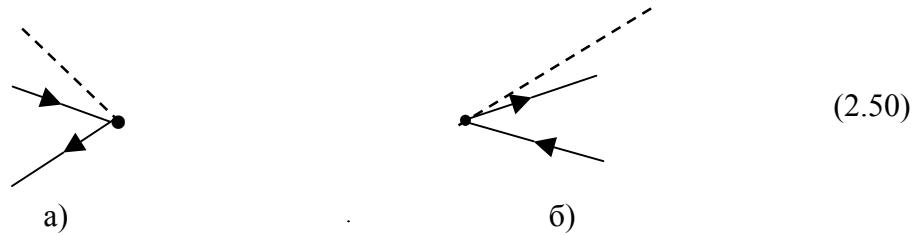
что соответствует матричным элементам $\langle k|\vec{A}|i\rangle$ и $\langle i|\vec{A}^*|k\rangle$, соответственно.

Частица или дырка могут поглощать или испускать квант. Это описывается матричными элементами $\langle k|\vec{A}|k\rangle$ и $\langle i|\vec{A}|i\rangle$ (а также $\langle k|\vec{A}^*|k\rangle$ и $\langle i|\vec{A}^*|i\rangle$), соответственно. Процесс поглощения фотона изображается следующим образом:



Испускание фотона представляется теми же диаграммами (2.49), но с пунктирной линией кванта, направленной вправо.

Существующая частично-дырочная пара $k-i$ может аннигилировать, не только испуская квант, но также и поглощая его. Вакуум может одновременно рождать пару $k-i$ и испускать квант. Соответствующими матричными элементами являются $\langle i|\vec{A}|k\rangle$ и $\langle k|\vec{A}^*|i\rangle$. Они изображаются следующими двумя диаграммами:



Заметим, что диаграммы (2.50) могут быть образованы вращением линий частицы и дырки вокруг точки взаимодействия в диаграммах (2.48). Это вращение преобразует линию, описывающую частицу, в линию, представляющую дырку, и наоборот. Конечно, это верно не только для частотно-зависимого, но и для статического внешнего поля.

Диаграммы (2.48-2.50) представляют простейшие возможные механизмы взаимодействия системы с внешним полем, зависящим от времени. Кванты могут или

поглощаться, или испускаться. Диаграммы (2.48а, 2.49) называются “вперед по времени», как и (2.41). Диаграммы (2.50) называются диаграммами «с обращением времени», также соответствуя обозначению, введенному для элемента (2.41).

На первый взгляд, два элементарных процесса (2.50) запрещены законом сохранения энергии. Требования этого закона обсуждаются ниже в этой главе. Здесь достаточно заметить, что рассматриваемые матричные элементы представляют не только реальные, но также временные или виртуальные физические процессы, в которых закон сохранения энергии не должен выполняться.

Представленная система простейших диаграмм (2.48-2.50) может быть легко модифицирована, если внешнее поле будет зависеть не только от координаты (и времени), но также, скажем, от спина частиц.

Теперь учтем взаимодействие между частицами нашей системы. Мы предполагаем, что оно чисто парное и описывается потенциалом V , который зависит только от расстояния между частицами $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$, $V = V(r_{ik})$. Потенциал $V(r_{ik})$ обозначается вертикально ориентированной волнистой линией

$$\begin{array}{c} \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \\ \text{~~~~~} \end{array} \Leftrightarrow V(r_{ik}) \quad (2.51)$$

Вертикальная ориентация волнистой линии подчеркивает тот факт, что V не зависит от времени и таким образом не включает запаздывание. Это означает, что начало и конец взаимодействия, описываемые $V(r_{ik})$, соответствуют одному и тому же моменту времени.

В низшем порядке теории возмущений по $V(r_{ik})$ действие межэлектронного потенциала описывается матричными элементами [ЛЛ]

$$\langle k_1 k_2 | V | k'_1 k'_2 \rangle \equiv \iint \phi_{k_1}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_2}^*(\vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \phi_{k'_1}(\vec{r}_1) \phi_{k'_2}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.52)$$

Наряду с матричными элементами (2.52), которые описывают взаимодействие частиц в состояниях k_n и k_n , есть ряд других, которые включают дырочные состояния i_n и i_n . Все многообразие их может быть получено заменой $\phi_k^*(\vec{r})$ [$\phi_k(\vec{r})$] на $\phi_i(\vec{r})$ [$\phi_i^*(\vec{r})$] или $\phi_i^*(\vec{r})$ [$\phi_i(\vec{r})$].

Взаимодействие $V(r_{ik})$ определяет ряд элементарных процессов. Во-первых, к ним относится рассеяние двух частиц или двух дырок, или частицы и дырки друг на друге, что изображается следующими диаграммами, соответственно:

a) б) в)

(2.53)

Благодаря действию потенциала V частица (дырка) могут рождать частично-дырочную пару, или существующая пара может «аннигилировать», т.е. поглощаться частицей (дыркой). Это изображается следующим образом:

a) б) в) г)

(2.54)

Частично-дырочная пара может аннигилировать благодаря присутствию межчастичного взаимодействия $V(r_{ik})$, и затем порождать другую частично-дырочную пару, что изображается элементарной диаграммой (2.55а). Взаимодействие V ведет к двум другим элементарным процессам, представленным двумя диаграммами. Одна из них, (2.55б), изображает одновременную аннигиляцию двух частично-дырочных пар, т.е. их переход в вакуум, а другая, (2.55в), представляет одновременное рождение двух электрон-дырочных пар из вакуума:

a) б) в)

(2.55)

Заметим, что, как и для взаимодействия с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, используя диаграммы (2.53а), все другие, а именно, (2.53б-55) могут быть легко образованы просто вращением линий частицы и дырки вокруг точек – концов линий взаимодействия (2.51). Это вращение, как уже говорилось выше, преобразует линию, описывающую частицу, в дырку, и наоборот.

Диаграммы (2.53а,б) представляют простейшие возможные механизмы взаимодействия двух частиц (дырок) друг с другом в присутствии многочастичного вакуума. Дополнительная частица (дырка) может взаимодействовать с системой, рассматриваемой в ее основном состоянии (вакууме), что изображается (2.54). Диаграммы (2.53б) и (2.55а) представляют простейшие механизмы взаимодействия

частично-дырочных пар. Вышеупомянутые процессы, развивающиеся во времени, изображаемые диаграммами (2.53) и (2.55а), называются диаграммами «вперед во времени», как это уже было указано по отношению к (2.41) и (2.48). Заметим, что (2.55а) может быть получена из (2.53б) перестановкой линий частиц (дырок). Поэтому диаграмма (2.55а) называется *обменной диаграммой*, в то время как (2.53б) – *прямой диаграммой*.

Полезно иметь в виду, что система простейших диаграмм (2.53-2.55) может быть относительно легко модифицирована, если взаимодействие $V(r_{ik})$ зависит не только от межчастичного расстояния r_{ik} , но также от времени, включая, скажем, запаздывание, а также спин частиц (дырок). Некоторых усилий потребовало бы включение элементарных процессов, которые происходили бы благодаря присутствию фундаментальных трехчастичных взаимодействий, существующих наряду с двухчастичным потенциалом V . Такое взаимодействие трех тел может существовать в нерелятивистских многоэлектронных системах как малая поправка к парному взаимодействию V . Поэтому, если необходимо, оно может быть учтено в низшем порядке теории возмущений.

До сих пор мы рассматривали в качестве налетающих частицы того же типа, что и те, из которых состоит сама многочастичная система. Интересен случай, когда налетает другая частица, например, отрицательно заряженный мезон, а именно μ^- -мезон, или позитрон. Существенно, что между μ^- -мезоном и электроном, в отличие от позитрона и электрона, нет связанных состояний. Волновые функции «другой» частицы $\psi_g(\vec{r})$ и $\psi_g^*(\vec{r})$ и их функция Грина $G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ изображаются двойной линией со стрелкой, направленной влево, и одной или двумя точками на концах, соответственно:

$$\bullet \Rightarrow \Rightarrow \Leftrightarrow \psi_g(\vec{r}), \quad (2.56a)$$

$$\Rightarrow \Rightarrow \bullet \Leftrightarrow \psi_g^*(\vec{r}), \quad (2.56a')$$

$$\bullet \Rightarrow \Rightarrow \bullet \Leftrightarrow G_g(\vec{r}, \vec{r}', E). \quad (2.56b)$$

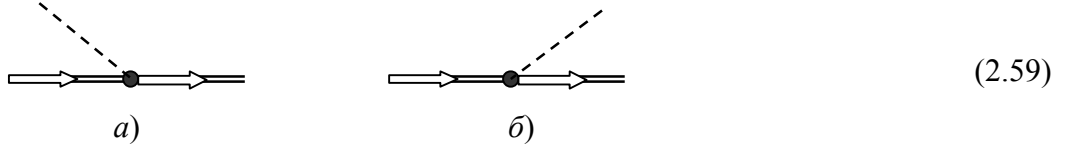
Конечно, в этом случае нет обращения времени, т.е. состояний дырки, соответствующих $\psi_g(\vec{r})$. Поэтому только простейшая диаграмма представляет взаимодействие этой частицы со статическим полем $W(r)$

$$\begin{array}{c} \times \\ \updownarrow \\ \bullet \Rightarrow \Rightarrow \end{array} \quad (2.57)$$

Соответствующие матричные элементы $\langle g | \underline{W} | g' \rangle$, описывающие взаимодействие «другой» частицы со статическим внешним полем $\underline{W}(r)$, задаются следующим выражением:

$$\langle g | \underline{W} | g' \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}) \underline{W}(r) \psi_{g'}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.58)$$

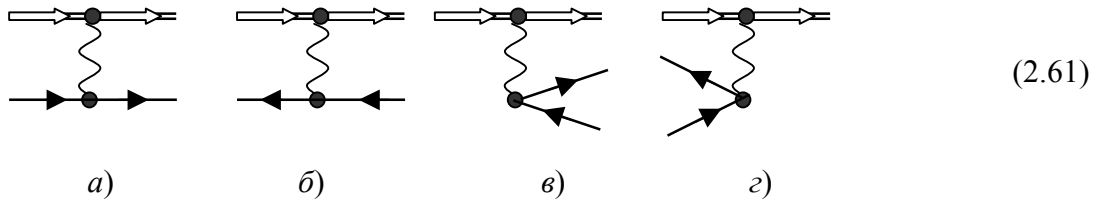
Взаимодействие этой частицы с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$ изображается только двумя диаграммами, описывающими поглощение и испускание кванта:



Соответствующие матричные элементы, описывающие взаимодействие «другой» частицы с внешним полем $\vec{A}(\vec{r}, \omega)$, подобные (2.50), запишем в обычном виде $\langle g | \vec{A} | g' \rangle$ и $\langle g | \vec{A}^* | g' \rangle$, где

$$\langle g | \vec{A} | g' \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}, \omega) \psi_{g'}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.60)$$

Взаимодействие «другой частицы» через потенциал $\underline{V}(r_{ik})$ с частицей системы включает рассеяние на частице, на дырке, и рождение или аннигиляцию частично-дырочной пары:



Соответствующие матричные элементы, описывающие взаимодействие «другой» частицы с рождением частично-дырочной пары $\langle g i | V | g' k \rangle$, описываются следующим выражением

$$\langle g i | V | g' k \rangle \equiv \int \psi_g^*(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi_{g'}(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.62)$$

Чтобы получить матричные элементы рассеяния «другой» частицы на частице (дырке) рассматриваемой системы [(2.61a) или (2.61b)], волновые функции $\phi_i^*(\vec{r})$ [$\phi_k(\vec{r})$] должны быть заменены на $\phi_k^*(\vec{r})$ [$\phi_i(\vec{r})$], соответственно.

Ситуация становится более сложной, если «другая» частица и частица системы могут образовать связанное состояние. Например, если «другая» частица, сталкивающаяся с многоэлектронной системой, есть позитрон e^+ , который имеет

связанное состояние с электроном, называемое *позитронием* Ps , тогда требуется учесть его образование. Мы обсудим это в деталях в связи с рассмотрением процесса рассеяния позитрона на атоме (см. главу 7).

2.5. Конструирование диаграмм и правила *соответствия*

Используя полный набор простейших диаграмм, представленных в предыдущем разделе, открывается возможность реализовать следующую программу изучения многочастичных процессов. Начнем с рассмотрения любого возможного физического процесса взаимодействия между внешним полем, зависящим от времени, или налетающей частицей, и многочастичной системой. Ниже пройдем путь от формулирования механизма рассматриваемого процесса, представленного простейшей диаграммой, до аналитического выражения, которое может быть использовано для вычисления вероятности рассматриваемого процесса. Элементарные диаграммы (2.37), (2.39-41), (2.46), (2.48-51), (2.53-55), (2.56-57), (2.59) и (2.61) образуют полный «словарь» для «языка» теории многих тел. Используя этот язык, можно конструировать не только простейшие диаграммы, представляющие любой физический процесс, который может существовать в рассматриваемой многочастичной системе, но и более сложные их варианты. Мы покажем на конкретных примерах, как это может быть сделано.

Кроме того, далее покажем, что эти диаграммы сконструированы таким образом, что они прямо представляют амплитуды физических процессов. Приведенные выше «слова» диаграммного «языка» помогут также ввести поправки к простейшим диаграммам путем учета членов более высокого порядка по межчастичному взаимодействию или по внешнему полю, как зависящему от времени, так и статическому.

Однако для того чтобы написать даже простое предложение, недостаточно иметь слова, надо знать и правила грамматики. Поэтому сформулируем нашу «грамматику» для теории многих тел, в частности для процессов взаимодействия внешних, в общем случае зависящих от времени, полей и/или различных налетающих частиц с многочастичной системой.

Во-первых, представим физический процесс как развивающийся во времени t , от так называемого начального состояния (при $t = -\infty$) к конечному (при $t = +\infty$). Выбор ученого-исследователя задает начальное состояние, а воображение, необходимость или любознательность диктуют конечное. Затем эти состояния должны быть изображены

диаграммами, предполагая, что время возрастает слева направо, используя при этом символы: \longrightarrow – для налетающей частицы того же типа, что и частица системы (2.37а'), $-----$ – для налетающего или испущенного кванта (2.56а') и \longrightarrow – для «другой» налетающей частицы (2.48а).

Эти символы позволяют представить любое начальное состояние. Предполагается, что атом-мишень находится в основном состоянии и может быть представлен как вакуум, т.е. не изображается никак. Если несколько частиц и/или фотонов взаимодействуют с мишенью, они все должны быть изображены, используя упомянутые выше символы. Если мишень имеет частицы над Ферми-уровнем или дырки ниже его, то эти частицы и дырки должны быть изображены. Для дырки в начальном состоянии должен быть использован символ (2.39а) \longleftarrow .

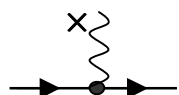
Набор конечных состояний создается в результате взаимодействия налетающих частиц и мишени - многочастичной системы. Различные конечные состояния могут быть разделены на каналы реакции. Число частиц, дырок и квантов в конечном состоянии определяет каждый канал. Конечно, число «других» частиц должно быть одинаковым в начальном и конечном состояниях. Так как число частиц неизменно в процессе взаимодействия, полное число частиц n_p' минус полное число дырок n_h' , ($n_p' - n_h'$), должно быть таким же, как и в начальном состоянии ($n_p - n_h$). Число квантов в начальном n_q и конечном n_q' состояниях может быть разным: нет закона сохранения квантов во внешнем поле, зависящем от времени. Нужно выбрать канал, который интересен, и нарисовать соответствующие символы.

В целом, мы имеем следующую структуру диаграммы:

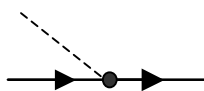
Начальное состояние, $t = -\infty$ | Промежуточная область или Область взаимодействия | Конечное состояние, $t = \infty$.

(2.63)

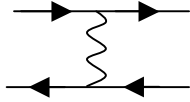
После того как начальное и конечное состояния изображены, они должны быть связаны друг с другом, используя минимальное число необходимых элементарных диаграмм, которые представляют следующие взаимодействия:



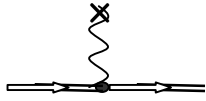
- взаимодействие частиц с внешним статическим полем (2.40а), и / или



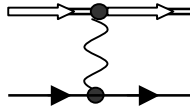
- взаимодействие частиц с внешним зависящим от времени или динамическим полем (2.49а), и / или



- взаимодействием между частицами и дырками (2.53a), и / или



- взаимодействием «другой» частицы с внешним статическим полем (2.57), и / или



- взаимодействием между «другой» частицей и мишенью - системой частиц (дырок) (2.61a).

Все другие элементы взаимодействия, которые могут быть получены, как это было описано в предыдущем разделе, вращением линий частиц или дырок вокруг точек взаимодействия, также могут быть использованы.

Сконструированные таким образом диаграммы представляют *простейшие* возможные *амплитуды* рассматриваемого физического процесса, или *амплитуды низшего порядка* (по межчастичному взаимодействию или взаимодействию с внешними полями). Чтобы перейти к более высоким порядкам, надо добавить дополнительные элементы из «банка» элементов взаимодействия.

Построенные диаграммы должны быть связаны, что означает, что все части их должны быть соединены линиями взаимодействия частиц и/или дырок. Несвязанные диаграммы представляют процессы, которые проходят независимо.

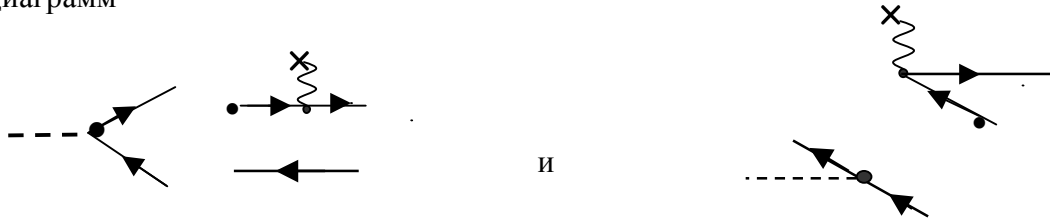
Приведенное выше описание того, как элементарные диаграммы могут быть использованы для изображения физических процессов, образует «грамматические правила» языка диаграмм. Чтобы проиллюстрировать эти правила, приведем несколько примеров.

Предположим, мы интересуемся процессом, в котором налетающий квант (в начальном состоянии) удаляет частицу, создавая, таким образом, частично-дырочную пару. В этом случае, пользуясь (2.63), соединяя начальное и конечное состояния элементом (2.48a), получаем простейшую амплитуду рассматриваемого процесса:

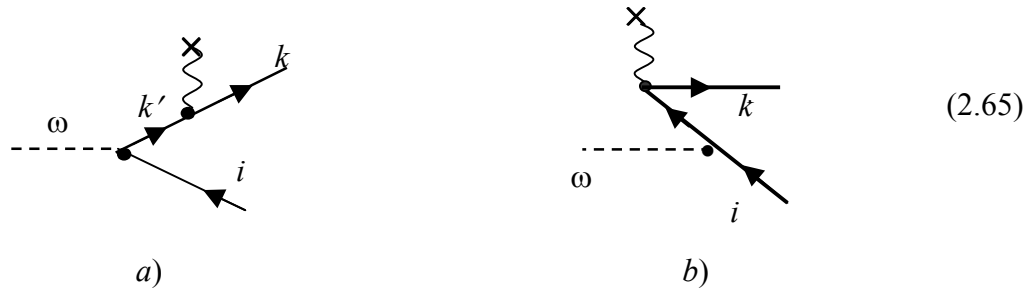
$$\begin{array}{c} \omega \text{ --- } \bullet \end{array} \begin{array}{c} \xrightarrow{k} \\ \xleftarrow{i} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \omega \text{ --- } \bullet \end{array} \begin{array}{c} \nearrow k \\ \searrow i \end{array} \quad (2.64)$$

Последний шаг, после знака \Rightarrow , демонстрирует, как соединяются элементы диаграмм и как должна быть изображена простейшая диаграмма для амплитуды поглощения кванта многочастичной системой.

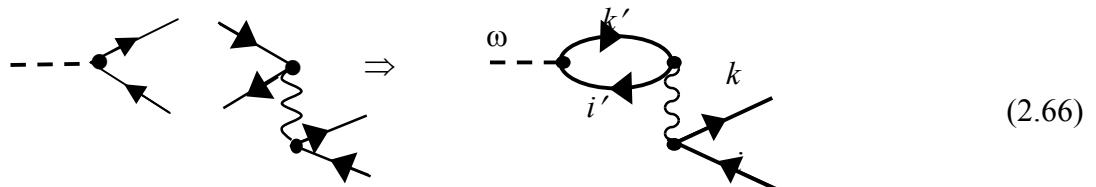
Теперь добавим к (2.64) поправку первого порядка по взаимодействию частицы с внешним полем $W(r)$. Комбинируя два элемента, мы имеем следующие фрагменты диаграмм



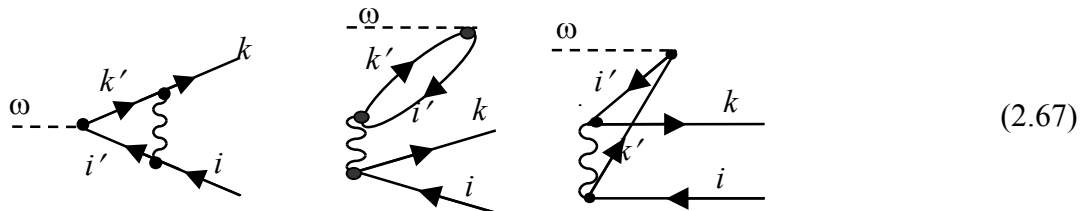
Соединяя их вместе, получаем следующие две диаграммы



Представим поправки первого порядка по межэлектронному взаимодействию V к амплитуде (2.64). Они могут быть получены комбинированием элементов «вперед по времени» и «с обращением времени» при взаимодействии квант - частица и частица - частица V так же, как прямых и обменных элементов V . Чтобы проиллюстрировать метод, представим два вида поправок:



Эта диаграмма называется прямой и «вперед по времени». Имеются три другие диаграммы первого порядка



Теперь построим простейшие диаграммы, представляющие процесс рассеяния частицы. Упругое рассеяние на вакуумном состоянии представляется диаграммой с одной входящей и одной выходящей линиями, в соответствии с определением

упругого рассеяния частицы, энергия которой должна остаться неизменной в процессе рассеяния. Низший порядок по $V(r_{12})$ ведет к следующему построению

$$(2.68)$$

Возможен процесс обмена частицами

$$(2.68)$$

Так как в (2.68) с вакуумом ничего не происходит, и нет испущенных или поглощенных квантов внешнего зависящего от времени поля, энергия частицы, соответствующая состояниям k и k' , остается неизменной.

Заметим, что диаграммы (2.68б, б') являются обменными по отношению к (2.68а, а'). Матричный элемент, соответствующий (2.68а') может быть представлен, согласно (2.52) как

$$F_{kk'}^d \equiv \langle k | F^d | k' \rangle \equiv \sum_{i=1}^N \langle ki | V | k'i \rangle, \quad (2.69)$$

с суммированием по всем занятым состояниям многочастичной системы. Верхний индекс d указывает, что это прямой матричный элемент. Матричный элемент, соответствующий (2.68 б'), может быть представлен подобным образом, но с перестановкой i состояний в выражении для матричного элемента, а именно

$$F_{kk'}^e \equiv \langle k | F^e | k' \rangle \equiv - \sum_{i=1}^N \langle ki | V | ik' \rangle. \quad (2.70)$$

Верхний индекс e указывает, что это обменный вклад.

Выражение $F_{kk'} = F_{kk'}^d + F_{kk'}^e$ есть амплитуда упругого рассеяния частицы в низшем порядке по $V(r_{12})$. Амплитуда упругого рассеяния «другой» частицы может быть построена таким же путем, как (2.68), но, конечно, не будет обменного члена.

Теперь в качестве последнего примера рассмотрим неупругое рассеяние частицы с рождением частично-дырочной пары. Будем снова следовать процедуре, описанной

выше. Нарисуем начальное (одну частицу) и конечное (две частицы и одну дырку) состояния и соединим их элементом простейшего взаимодействия «частица-частица»:

$$(2.71)$$

Существует ряд диаграмм, которые являются поправками следующего порядка по V к диаграмме, представленной в (2.71). Они могут быть получены комбинированием (2.71) с элементарными диаграммами межэлектронного взаимодействия (2.53) или (2.55). Вот три таких возможных комбинации:

$$(2.72)$$

Заметим, что здесь, как и в некоторых примерах выше, линии частицы и дырки не обязательно прямые, они могут быть и изогнутыми, и образовывать петлю.

Представляется, что нами показано достаточно примеров для иллюстрации того, как нарисовать диаграммы различных процессов.

После того как желаемая диаграмма нарисована, начальное и конечное состояния частиц, дырок и квантов должны быть специфицированы квантовыми числами, которые их характеризуют. Состояния внутренних частиц и дырок должны быть обозначены буквами, которые представляют соответствующий ряд квантовых чисел, как это было проделано, например, в (2.60) или (2.72).

Теперь перейдем к последнему шагу нашей программы, а именно, к определению правил, используя которые можно получить аналитическое выражение, соответствующее любой заданной диаграмме. Правила, используемые для такого представления, называются *правилами соответствия*. Во-первых, введем обозначение *рассечения* диаграммы. В качестве границы сечения мы рассмотрим вертикальную пунктирную линию, проходящую между любыми двумя ближайшими точками взаимодействия \bullet . Пример приведен в (2.72). Эта линия пересекает линии частицы

и/или дырки. Полный набор n_{sec} в диаграмме дается числом различных моментов взаимодействий n_{int} , что совпадает с порядком теории возмущения этой диаграммы. Легко увидеть, что

$$n_{sec} = n_{int} - 1. \quad (2.73)$$

Заметим, что, сравнивая (2.42) и (2.44), можно придти к следующему правилу, имеющему, разумеется, и строгое доказательство (см., к примеру, [9,10]): каждому промежуточному состоянию, представленному рассечением диаграммы, должен быть приписан энергетический множитель. Этот множитель, D_s , соответствующий рассечению s , определяется следующим выражением:

$$D_s = \left(\sum_{h_s} \varepsilon_i - \sum_{p_s} \varepsilon_k + E \right)^{-1} \quad (2.74)$$

Здесь суммирование выполняется по ε_i and ε_k - энергиям дырок и частиц, соответственно, чьи линии пересекают линию рассматриваемого рассечения. E есть полная входящая энергия, которая является суммой энергий налетающих частиц, дырок и квантов. Затем взаимодействия должны быть заменены аналитическими выражениями, т.е. матричными элементами (2.43), (2.47) и (2.52). Каждая внутренняя линия представляется *числом заполнения*, а именно, линия вакансии i представляется коэффициентом n_i , и каждая линия частицы - коэффициентом $(1 - n_k)$, где n_q - ступенчатая Ферми-функция:

$$n_q = \begin{cases} 1 & q \leq F \\ 0 & q > F \end{cases} \quad (2.75)$$

В полученных выражениях суммирование и интегрирование должны быть выполнены по всем состояниям внутренней частицы и дырки i , k , и т. п. Полный *знак* диаграммы равен $(-1)^L$ (см., например, [АМ,АМУ]), где

$$L = n_{holes} - n_{loops} \quad (2.76)$$

Здесь n_{holes} равно числу внутренних дырочных линий в рассматриваемых диаграммах, и n_{loops} есть число замкнутых частично-дырочных петель или замкнутых дырочных кружков [см. (2.68)].

Чтобы проиллюстрировать предложенные выше правила, приведем аналитическое выражение, которое соответствует диаграмме (2.66). Оно включает произведение матричных элементов $\langle k' | \bar{A} | i' \rangle$, $\langle ki' | V | ik' \rangle$, коэффициентов $n_{i'}$ и $(1 - n_{k'})$, и энергетического множителя $(\varepsilon_{i'} - \varepsilon_{k'} + \omega)^{-1}$. Знак диаграммы $(-1)^2$, так как она

A Feynman diagram labeled (2.77). It consists of a loop with two vertices. The left vertex is connected to a dashed line labeled ω . The right vertex is connected to a wavy line labeled k . The top arc of the loop has an arrow pointing right and is labeled k' . The bottom arc has an arrow pointing left.

есть

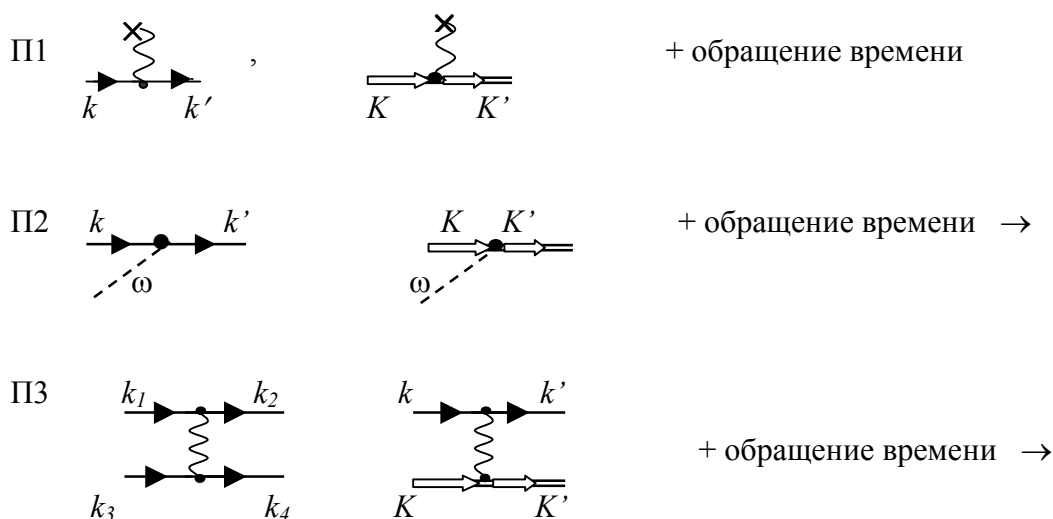
Подобным же образом могут быть записаны матричные элементы для любой другой диаграммы.

2.6 Диаграммная техника: краткое изложение

Словарь:

56

Простейшие диаграммы:



Грамматические правила:

Г1 Выбор направления времени - ∞  $+\infty$

Г2 Построение диаграмм

Начальное		Связь Н и <u>К</u> , используя		Конечное
Состояние (Н)		элементы (П1, 2, 3)		состояние (К)
(C1, 2, 3 4)				(C1, 2, 3 4)

Г3 Нет несвязанных частей

Г4 Линии частиц и дырок не обязательно прямые, они могут быть на диаграмме и изогнутые.

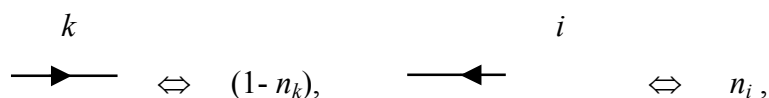
Правила соответствия:

С1 П1 $\Leftrightarrow (k | W | k'), (K | \underline{W} | K')$

С2 П2 $\Leftrightarrow (k | A | k'), (K | \underline{A} | K')$

С3 П3 $\Leftrightarrow (k_1 k_3 | V | k_2 k_4), (k K | \underline{V} | k' K')$

С4 Внутренние линии \Leftrightarrow числа «занятости»



С5 “Энергетический множитель”-для каждого рассеяния диаграммы (между двумя последовательными «моментами взаимодействия») составляется выражение

$$D_s^{-1} = \left(\sum_{h_s} \varepsilon_i - \sum_{p_s} \varepsilon_k + E \right)^{-1}, \quad (2.79)$$

ε_i и ε_k – энергии дырок и частиц в каждом рассеении, E - входящая энергия.

С6 производится суммирование и интегрирование по всем внутренним состояниям.

С7 в качестве множителя добавляется следующий: $(-1)^L$, $L = n_{holes} - n_{loops}$.

С8 в соответствии с законом сохранения входящая и выходящая энергии данной диаграммы равны.

В целом : Аналитическое выражение = (произведение всех матричных элементов взаимодействия) \times (произведение всех чисел заполнения) \times (произведение всех энергетических знаменателей) $\times (-1)^L$, суммированных по всем внутренним состояниям частиц и дырок.

Этот раздел может быть использован при дальнейшем чтении книги, а также при применении развитых здесь методов к другим физическим проблемам.

Литература к гл. 2

1. *Lindgren I. and Morrison J.* Atomic many-body theory, 2nd edition, Berlin: Springer-Verlag, 1986.
2. *Johnson W. R.* Adv. At. Mol. Phys. 1988. V. 25. P. 375-390.
3. *Mott H., Мессу Г.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
4. *Johnson W. R., Blundell S. A., Sapirstein J.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 1087-1095.
5. The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State. ed. By S. Wilson, I. P. Grant, B. L. Gyorffy, N.-Y.: Plenum Press, 1999.
6. Relativistic Quantum Electrodynamics and Weak interaction in Atoms. A.I.P. Conference Proceedings, eds. W. R. Johnson, P. Mohr, J. Sucher, N.-Y.: American Institute of Physics, 1989.
7. *Фейнман Р. П.* Квантовая электродинамика М.: Мир, 1964.
8. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике, М.: Физматгиз, 1962.
9. *Mattuck R. D.* Ann. Phys.(N.-Y.). 1964. V.25. P. 216-245.
10. *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.* Проблема многих тел в квантовой механике, М.:Мир, 1969.
11. *Лифшиц Е. М, Питаевский Л. П.* 1978. Статистическая физика, часть 2.. М.: Наука, 1978.

Литература к гл. 2

1. *Lindgren I. and Morrison J.* Atomic many-body theory, 2nd edition, Berlin: Springer-Verlag, 1986.
2. *Johnson W. R.* Adv. At. Mol. Phys. 1988. V. 25. P. 375-390.
3. *Мотт Н., Мессу Г.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
4. *Johnson W. R., Blundell S. A., Sapirstein J.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 1087-1095.
5. The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State. ed. By S. Wilson, I. P. Grant, B. L. Gyorffy, N.-Y.: Plenum Press, 1999.
6. Relativistic Quantum Electrodynamics and Weak interaction in Atoms. A.I.P. Conference Proceedings, eds. W. R. Johnson, P. Mohr, J. Sucher, N.-Y.: American Institute of Physics, 1989.
7. *Фейнман Р. П.* Квантовая электродинамика М.: Мир, 1964.
8. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике, М.: Физматгиз, 1962.
9. *Mattuck R. D.* Ann. Phys.(N.-Y.). 1964. V.25. P. 216-245.
10. *Марч Н., Янг У., Сампантхар С.* Проблема многих тел в квантовой механике, М.:Мир, 1969.
11. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* 1978. Статистическая физика, часть 2.. М.: Наука, 1978.

3. Теоретический подход

3.1 Приближение Хартри - Фока

Волновые функции электронов в приближении Хартри - Фока (ХФ) находятся путем численного решения системы уравнений самосогласованного поля. Эта система уравнений записывается следующим образом [АМ,ИС]:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_j(x) - \frac{Z}{r}\varphi_j(x) + \sum_{k=1}^N \int \varphi_k^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_k(x')\varphi_j(x) - \varphi_j(x')\varphi_k(x)] dx' = E_j \varphi_j(x) \quad (3.1)$$

Здесь $\varphi_j(x)$ - одноэлектронная волновая функция, j обозначает набор квантовых чисел, характеризующих состояние атомного электрона: главное квантовое число n , определяющее энергию электрона E_j , орбитальный угловой момент l , его проекция m на координатную ось z , и проекция спина σ электрона. Через x обозначена комбинация радиальной \vec{r} и спиновой s координат электрона. В основном состоянии все низшие уровни атома заполнены (вплоть до самого верхнего состояния F – уровня Ферми), и сумма по k включает столько состояний, сколько электронов в атоме. Третий член в левой части (3.1) представляет собой самосогласованный потенциал ХФ. Первое слагаемое в квадратных скобках соответствует потенциалу Хартри $W_X(x)$, который является локальным и выражается через электронную плотность атома $\rho_e(r)$:

$$W_X(\vec{r}) \equiv \sum_{k=1}^N \int \varphi_k^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_k(x') dx' \equiv \int \rho_e(\vec{r}') \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.2)$$

Второе слагаемое есть потенциал Фока, который является существенно более сложным. Он нелокальный и не выражается через $\rho_e(r)$. Функции $\varphi_j(x)$ ортонормированы, т.е. удовлетворяют соотношению

$$\int \varphi_j^*(x) \varphi_{j'}(x) dx = \delta_{jj'} \equiv \begin{cases} 1, & j = j' \\ 0, & j \neq j' \end{cases} \quad (3.3)$$

Решения (3.1) с j , относящимся к незаполненным в атоме состояниям, $j > F$, есть волновые функции дополнительного, $N+1$ -го электрона в поле N электронов атома. Решения (3.1) с $E < 0$ при $j > F$ относятся к дискретному спектру отрицательного иона, а решения с $E > 0$ - к сплошному спектру. Уравнение (3.1) имеет решение при любых значениях $E > 0$. Соответствующие решения нормируются условием

$$\int \varphi_E^*(x) \varphi_E(x) dx = \delta(E - E'). \quad (3.4)$$

Одноэлектронные волновые функции $\varphi_j(x)$ представляются в виде произведения радиальной $R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r$, угловой $Y_{lm}(\vec{r}/r)$ и спиновой χ_σ функций:

$$\varphi_j(x) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vec{r}/r) \chi_\sigma. \quad (3.5)$$

Аналитические выражения для угловой и спиновой функций известны (см, к примеру, [ИС,АМ]). Для волновых функций непрерывного спектра вместо главного квантового числа входит энергия E . Использование представления (3.5) позволяет провести аналитически интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным в (3.1). В результате на долю численного расчета остается интегрирование по радиальной переменной. Результатом решения преобразованной таким образом системы (3.1) являются радиальные функции $P_{nl}(r)$.

Расчет амплитуд различных физических процессов производился нами в рамках квантовой теории многих тел, с использованием языка фейнмановских диаграмм, изложенного выше в главе 2.

Для того чтобы произвести вычисление амплитуды физического процесса с учетом многоэлектронных корреляций, необходимо иметь матричные элементы оператора взаимодействия атомного электрона с внешним полем в одноэлектронном приближении

$$\langle k | \hat{M} | j \rangle = \int \varphi_k^*(x) \hat{M}(\vec{r}) \varphi_j(x) dx, \quad (3.6)$$

где $\hat{M}(\vec{r})$ есть оператор этого взаимодействия. Обычно в качестве внешнего нами рассматривается электромагнитное поле. Воспользуемся представлением (3.5). После проведения аналитического интегрирования по угловой составляющей координаты \vec{r} и суммирования по спину, задачей численного интегрирования остается нахождение одномерного интеграла для матричного элемента, называемого приведенным матричным элементом

$$\langle n_k l_k | \hat{M} | n_j l_j \rangle \sim \int_0^\infty P_{n_k l_k}(r) \hat{M}(r) P_{n_j l_j}(r) dr. \quad (3.7)$$

Кроме того, необходимо иметь матричные элементы кулоновского межэлектронного взаимодействия $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$:

$$\langle v_1 v_3 | \hat{V} | v_2 v_4 \rangle = \int \varphi_{v_1}^*(x_1) \varphi_{v_3}^*(x_2) \hat{V}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \varphi_{v_2}(x_1) \varphi_{v_4}(x_2) dx_1 dx_2. \quad (3.8)$$

Аналогично вычислению (3.6), воспользуемся (3.5) и проведем интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным в (3.8). В результате, объектами численного интегрирования остаются радиальные (приведенные) матричные элементы

$$\langle n_1 l_1, n_3 l_3 \| \hat{V}^I \| n_2 l_2, n_4 l_4 \rangle \sim \int_0^\infty P_{n_1 l_1}(r_1) P_{n_3 l_3}(r_2) \hat{V}^I(r_1, r_2) P_{n_2 l_2}(r_1) P_{n_4 l_4}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (3.9)$$

где $V^I(r_1, r_2)$ - элемент потенциала $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, зависящий лишь от радиусов r_1 и r_2 . Коэффициенты пропорциональности для (3.8) и (3.9) можно найти в [АМ, АМУ].

Волновая функция $\psi_E(x)$ любой отличной от электрона частицы с массой m_1 и зарядом e_1 в приближении Хартри определяется следующим уравнением

$$\left[-\frac{\Delta}{2m_1} - \frac{Ze_1}{r} + \int \rho_k(x') \frac{e_1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} dr' \right] \psi_E(x) = E \psi_E(x) \quad (3.10)$$

Взаимодействие этой частицы с атомными электронами определяется матричным элементом (3.8), где волновые функции $\phi_{v_1}^*(x_1)$ и $\phi_{v_2}(x_1)$ заменяются на $\psi_{v_1}^*(x_1)$ и $\psi_{v_2}(x_1)$, соответственно. Заметим, что поскольку частица e_1 , m_1 отличается от электрона, в уравнении (3.10) отсутствует фоковский обменный член – последний член слева в уравнении (3.1), содержащий произведение $\phi_j(x')\phi_k(x)$.

Уравнение (3.1), по крайней мере, для атомов с замкнутыми электронными оболочками, определяет волновые функции занятых состояний однозначно. Каждый электрон при этом находится в поле остальных $(N-1)$ -электронов. Действие электрона самого на себя, описываемое членом в сумме с $k = j$, устраняется за счет учета обмена. Однако ситуация для нахождения из (3.1) возбужденных состояний с $j > F$ оказывается иной, и на электрон в состоянии с таким j воздействуют уже все N электронов атома. Его волновая функция обозначается ϕ_v^{N+1} , где верхний индекс $N+1$ отмечает, что возбужденный электрон является дополнительным, $(N+1)$ -ым электроном в атоме. Однако при возбуждении атома число электронов, естественно, не меняется, и электрон, возбужденный из основного состояния, должен взаимодействовать с $(N-1)$ электронами. Поэтому можно рассчитывать на лучшее описание возбужденного состояния электрона, если из суммы по k в уравнении (3.1) устранить член, соответствующий состоянию i , в котором электрон находился до возбуждения, т.е. состоянию дырки i . В результате, волновая функция возбужденного электрона оказывается явно зависящей от положения дырки i , но зато описывает систему с тем

же полным числом электронов N . Соответствующая волновая функция обозначается $\varphi_v^{N(i)}(x)$. Такая функция возбужденного электрона зависит от *всех* квантовых чисел дырки, включая проекции углового момента m_i и спина \square_i .

Можно, однако, определить функцию возбужденного электрона и так, чтобы возбужденное состояние, т.е. электрон вместе с дыркой, имели определенный полный момент L и спин S . Такая функция обозначается $\varphi_v^{LS}(x)$. При этом проекции орбитальных и спиновых моментов электрона и дырки по отдельности, m и m_i , \square и \square_i , оказываются не определенными. Выбор функции возбужденного состояния весьма важен, особенно при дальнейшем учете многоэлектронных корреляций. Дело в том, что полным ортонормированным набором волновых функций, по которому может быть разложена любая другая функция, является набор ХФ функции основного состояния и набор $\varphi_v^{N+1}(x)$ функций для возбужденных состояний. Как было впервые показано в работе [1,2,АМ], выбором функций $\varphi_v^{N(i)}(x)$ или $\varphi_v^{LS}(x)$ вместо $\varphi_v^{N+1}(x)$ уже достигается учет определенных матричных элементов, которые следует относить к многоэлектронным корреляциям. Требуется поэтому соблюдать осторожность с тем, чтобы избежать их двойного учета при дальнейшем вычислении поправок в многоэлектронных процессах.

3.2 Приближение случайных фаз с обменом

Наибольшее количество конкретных результатов, приведенных в данной работе, получено в рамках предложенного и развитого авторами Приближения Случайных Фаз с Обменом (ПСФО), описание которого представлено в этом разделе. Оно базируется, как отмечалось в разделе 1.1, на Приближении Случайных Фаз, предложенном ранее и широко используемом в теории электронного газа в металлах [3], и качественно отличается от него последовательным учетом обмена между тождественными атомными электронами. Нами опубликовано несколько выводов уравнений ПСФО [АМ,АМУ,АЧ,1,2,4-6], и поэтому, отсылая интересующихся деталями к первоисточникам, мы приведем здесь лишь их качественный вывод [7].

Для этого рассмотрим конкретный физический процесс, а именно фотопоглощение с учетом многоэлектронных корреляций. Естественно записать точную амплитуду фотопоглощения $D(\omega)$ как функцию энергии фотона ω в виде суммы ее хартри-фоковского значения d и корреляционной добавки $\Delta D(\omega)$

$$D(\omega) = d + \Delta D(\omega) . \quad (3.11)$$

Данное соотношение, будучи точным, не есть уравнение. Оно есть фактически определение корреляционной амплитуды $\Delta D(\omega)$. Чтобы получить уравнение для амплитуды поглощения фотона в ПСФО, следует определить рамки этого приближения и выразить $\Delta D(\omega)$ через амплитуду $D(\omega)$. Пусть $D(\omega)$ есть амплитуда удаления фотоном одного электрона из атома. Она описывает процесс, в котором появляется электрон на изначально свободном атомном уровне k (в дискретном спектре или в сплошном спектре с энергией ε) и возникает дырка в состоянии i , т.е. рассматривает переход в состояние $i - k(\varepsilon)$. Тот же самый процесс в приближении ХФ описывает амплитуда d . При определении корреляционной поправки $\Delta D(\omega)$ ограничимся учетом процесса, в котором при поглощения фотона ω вначале рождается дырка i' и электрон в возбужденном состоянии k' (или сплошном спектре с энергией ε'). Этот процесс также описывается амплитудой $D(\omega)$. За счет межэлектронного кулоновского взаимодействия U состояние $i' - k'(\varepsilon')$ распадается (передает свою энергию) в конечное электрон-дырочное возбуждение $i - k(\varepsilon)$. Поэтому корреляционная поправка $\Delta D(\omega)$ записывается в этом случае в виде произведения амплитуд $\Delta D(\omega) = D(\omega)\chi(\omega)U$, в котором множитель $\chi(\omega)$ определяет “время жизни” промежуточного электрон-дырочного состояния $i' - k'(\varepsilon')$. Произведение “времени жизни” на энергию взаимодействия U определяет вероятность перехода из промежуточного состояния $i' - k'(\varepsilon')$ в конечное $i - k(\varepsilon)$. Поскольку промежуточные состояния $i' - k'(\varepsilon')$ могут быть любыми, то уравнение ПСФО должно быть представлено в символическом, или операторном, виде:

$$\hat{D}(\omega) = \hat{d} + \hat{D}(\omega)\hat{\chi}(\omega)\hat{U} . \quad (3.12)$$

“Время жизни” $\hat{\chi}(\omega)$, согласно соотношению неопределенности, равно обратной энергии, необходимой для возбуждения промежуточного электрон - дырочного состояния $i' - k'(\varepsilon')$. Это состояние может возникнуть после поглощения фотона, что приводит к “времени жизни” $\hat{\chi}_1(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{k'i'}}$, где $\omega_{k'i'} = E_{k'} - E_{i'}$. Состояние $i' - k'(\varepsilon')$ может существовать также до поглощения фотона, что приводит к следующему вкладу

в $\chi(\omega)$: $\hat{\chi}_2(\omega) = \frac{1}{\omega + \omega_{k't'}}$. Таким образом, оператор “времени жизни” промежуточного состояния записывается в виде:

$$\hat{\chi}(\omega) = \frac{1}{\omega - \hat{\omega}} + \frac{1}{\omega + \hat{\omega}}, \quad (3.13)$$

где $\hat{\omega}$ есть символическое выражение для энергии возбуждения промежуточного электрон - дырочного состояния. Взаимодействие U есть комбинация прямого V_{np} и обменного V_{ob} кулоновского межэлектронного взаимодействия $\hat{U} = \hat{V}_{np} - \hat{V}_{ob}$.

С помощью (3.12) можно предугадать возможные качественные особенности зависимости $D(\omega)$ от ω . Действительно, символическое решение (3.12) в виде

$$\hat{D}(\omega) = \frac{\hat{d}}{1 - \hat{\chi}(\omega)\hat{U}} \quad (3.14)$$

очень удобно для качественного анализа ПСФО. Например, нулям знаменателя в (3.14), то есть решениям уравнения

$$1 - \hat{\chi}(\Omega)\hat{U} = 0 \quad (3.15)$$

при некотором комплексном значении энергии $\Omega = \Omega_0 + i\Gamma$, соответствуют мощные максимумы в сечении поглощения фотонов атомами, именуемые гигантскими резонансами [1,АМ]. Эти резонансы, расположенные при энергии фотона $\omega \sim \Omega_0$ и обладающие шириной Γ , имеют полностью многоэлектронную природу.

С помощью (3.12) можно легко понять и причину появления так называемых *интерференционных резонансов* [5]. В интерференционном резонансе при энергии фотона ω_{np} большая величина амплитуды ионизации, к примеру, наружной оболочки D_H , оказывается много больше соответствующего одноэлектронного значения d_H . Это достигается благодаря большой величине амплитуды взаимодействия фотона с внутренней оболочкой $D_B(\omega_{np})$, сильно связанной с наружной оболочкой благодаря межэлектронному взаимодействию U_{BH} . В результате амплитуда перехода практически полностью определяется резонансным вкладом корреляционного члена

$$\hat{D}_H(\omega_{np}) \approx D_B(\omega_{np})\chi_B(\omega_{np})U_{BH} \quad (3.16)$$

Однако вдали от резонансной частоты вклады обоих слагаемых могут быть сравнимы, и тогда необходимо учитывать оба слагаемых. Причем эти слагаемые могут быть как одного, так и разных знаков.

В корреляционных минимумах [8,9], расположенных при частотах ω_{KM} , полная амплитуда фотоионизации определенной оболочки может быть очень мала вследствие деструктивной интерференции прямой и корреляционной амплитуд, т.е. $D_H(\omega_{KM}) \approx 0$, тогда как $d_H \neq 0$ и $D_B(\omega_{KM})\chi_B(\omega_{KM})U_{BH} \approx -d_H$.

В конкретных расчетах уравнение (3.12) решается численно с помощью компьютеров. Для этого вместо символической формы уравнения (3.12) следует воспользоваться матричной формой записи. В этом случае матричные элементы амплитуды поглощения фотона $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$ выражаются через их значения в одноэлектронном приближении $\langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle$, матричные элементы оператора $\hat{\chi}(\omega)$, и матричные элементы межэлектронного взаимодействия $\langle v_1 v_2 | \hat{U} | v'_1 v'_2 \rangle$. В матричной форме уравнение (3.12) имеет следующий вид [9, АЧ]

$$\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{d} | v_1 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_3 > F \\ v_4 \leq F}} - \sum_{\substack{v_4 > F \\ v_3 \leq F}} \right) \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle \langle v_4 v_2 | \hat{U} | v_3 v_1 \rangle}{\omega - E_3 + E_4 + i\delta} \quad (3.17)$$

где

$$\langle v_1 v_2 | \hat{U} | v'_1 v'_2 \rangle = \langle v_1 v_2 | \hat{V} | v'_1 v'_2 \rangle - \langle v_1 v_2 | \hat{V} | v'_2 v'_1 \rangle. \quad (3.18)$$

В уравнении (3.17) суммирование по возбужденным одноэлектронным состояниям включает также интегрирование по энергии сплошного спектра, а $i\delta$ указывает правило обхода полюса при интегрировании по энергии, $\delta \rightarrow +0$.

Проиллюстрируем использование техники диаграмм Фейнмана, описанной в главе 2, на примере уравнения (3.17). Обозначим, согласно «словарю» главы 2, пунктирной линией налетающий фотон, волнистой вертикально ориентированной линией - кулоновское взаимодействие, сплошной линией со стрелкой направо - электрон, а со стрелкой налево - дырку, и круглым заштрихованным блоком - оператор взаимодействия фотона с электромагнитным полем. Тогда можно изобразить (3.17) графически следующим образом

$$(3.19)$$

Диаграммы (3.19) представляют процесс поглощения фотона, разворачивающийся во времени, причем в начальном состоянии присутствует лишь фотон и невозбужденный атом, а в конечном - возбужденный электрон и дырка. Диаграмма (3.19а) [см. (2.64)] описывает поглощение фотона в одноэлектронном приближении. Диаграммы (3.19б,в) [см. (2.66), (2.67б)] есть диаграммы “вперед во времени”, а (3.19г,д) - “с обращением времени” [см. (2.67б)]. Сравнивая (3.19) и (3.17), можно заключить, что промежуточным состояниям, обозначенным вертикальной пунктирной линией или рассеянием в (3.19), соответствуют энергетические знаменатели $\omega - E_3 + E_4$ и $\omega + E_3 - E_4$. По промежуточным состояниям v_3, v_4 , согласно правилам «грамматики» из главы 2, осуществляется суммирование и интегрирование в амплитуде. В результате, к примеру, вклад члена (3.19б) в $\langle v_2 | \hat{D}(\omega) | v_1 \rangle$ оказывается пропорциональным полному числу воздействующих электронов, что отражается в наличии суммы по $v_4 \leq F$ в (3.17).

Вклад частей диаграмм “вперед во времени” (3.19б,в) с одним членом в сумме по $v_4 \leq F$, а именно $v_4 = v_2$, может быть учтен выбором волновой функции электрона в конечном состоянии - $\varphi_{v_1}^{N(v_2)}(x)$ (см., к примеру, [AM]).

Важным элементом ПСФО является эффективное взаимодействие $\hat{\Gamma}(\omega)$, которое отличается от чисто кулоновского взаимодействия поправками, обусловленными виртуальным (временным) возбуждением атомных электронов. Уравнение для $\hat{\Gamma}(\omega)$ можно получить, считая, что воздействие одного электрона на другой представляет собой некоторое эффективное внешнее поле $U_{v_3 v_4}^{eff}(\vec{r})$, которое зависит не только от \vec{r} ,

но и от состояния воздействующего электрона v_3, v_4 . Подставляя вместо дипольного оператора в (3.17) кулоновское и эффективное взаимодействие, приходим к уравнению для матричных элементов [АМ, АМУ, АЧ, 4]:

$$\langle v_2 v_3 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_4 \rangle = \langle v_2 v_3 | \hat{U} | v_1 v_4 \rangle + \left(\sum_{\substack{v_5 > F \\ v_6 \leq F}} - \sum_{\substack{v_6 > F \\ v_5 \leq F}} \right) \frac{\langle v_2 v_5 | \hat{\Gamma}(\omega) | v_1 v_6 \rangle \langle v_6 v_3 | \hat{U} | v_5 v_4 \rangle}{\omega - E_5 + E_6 + i\delta} \quad (3.20)$$

Для решения (3.17) и (3.20) (детали описаны в [АЧ]) ХФ волновые функции представляются в виде (3.5). Интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным производится аналитически. После этого вместо (3.19) и (3.20) получаются уравнения для матричных элементов радиальных частей амплитуды фотопоглощения $D(\omega)$ и эффективного межэлектронного взаимодействия $\Gamma(\omega)$. Внешне эти уравнения почти не отличаются от (3.19) и (3.20). Однако состояние v задается уже всего двумя квантовыми числами - $n(E)$ и l . Вклад частей диаграмм “вперед во времени” (3.19 б,в) с одним членом в сумме по $v \equiv nl \leq F$, а именно $v_2 = n_2 l_2$, может быть учтен выбором радиальной волновой функции электрона в конечном состоянии $R_{n_1(E_1)l_1}^{LS}(r)$ [4, АМ, АМУ, АЧ].

В наших вычислениях в качестве одноэлектронных обычно используются функции $R_{n_1(E_1)l_1}^{LS}(r)$. Чтобы избежать двукратного учета одних и тех же матричных элементов при вычислении амплитуды поглощения фотонов, уравнение (3.17) модифицируется: в него перед матричным элементом взаимодействия вводится соответствующий оператор (см. [4, АЧ]). Результаты наших расчетов в рамках ПСФО приводятся в Главе 4.

3.3. Выходы за рамки ПСФО

ПСФО как приближенный метод обладает определенными ограничениями. Как оказалось, выход за его рамки бывает весьма важен для успешного описания данных эксперимента, главным образом касающегося процессов, идущих вблизи порогов ионизации внутренних или промежуточных оболочек.

ПСФО имеет два существенных недостатка, которые непосредственно видны из уравнения (3.17) и диаграмм (3.18). Во-первых, в качестве одноэлектронных энергий вакансий в знаменатель (3.17) входят их ХФ значения. Во-вторых, вылетающий

электрон, согласно диаграмме (3.18в), взаимодействует с вакансией (дыркой) чисто кулоновским потенциалом V вместо эффективного взаимодействия Γ , определяемого (3.19).

Выход за рамки ПСФО представляет собой весьма сложную теоретическую проблему. Он упирается в первую очередь в необходимость учета взаимодействия не одной пары электрон-дырка как в ПСФО, а, по меньшей мере, двух таких сосуществующих одновременно пар. Для того чтобы учесть взаимодействие двух пар, требуется рассмотреть движение двух взаимодействующих электронов в фиксированном поле атома с двумя дырками, т.е. фактически решить задачу трех тел. Как хорошо известно, задача эта сама по себе весьма сложна, а в общей проблеме учета многоэлектронных корреляций в атомах она представляет собой некий промежуточный этап. Вследствие этого выход за рамки ПСФО осуществляется приближенно, путем создания методов, устраняющих ограничения ПСФО по возможности наиболее просто.

Мы начнем с разработанного нами метода учета перестройки электронных оболочек в процессе ионизации [6,10]. В основном этот метод, названный обобщенным ПСФО (ОПСФО), сводится к следующему. Во-первых, энергии дырочных состояний (или, что то же самое, потенциалы ионизации электронов) заменяются их более точными теоретическими или даже экспериментальными значениями. Заметим, что в рамках ПСФО волновые функции всех вакансий рассматриваются как решения уравнения (3.1), где суммирование выполняется по всем i , от 1 до N , где N – полное число электронов в рассматриваемом атоме. Для возбужденного электрона, или для электрона в сплошном спектре, решения (3.1) являются волновыми функциями дополнительного $(N+1)$ -го электрона. Однако более естественно учесть присутствие вакансии i , возникшей после фотопоглощения, как было описано в конце параграфа 3.1. Появление этой вакансии модифицирует уравнение, которое определяет волновую функцию возбужденного или вылетающего электрона. Вместо (3.1) волновая функция должна определяться уравнением, в котором из суммы по всем атомным электронам удаляется один член, соответствующий состоянию электрона до вылета. В результате имеем для $\varphi_k(x)$ (состояние $k > F$ с энергией ε_k) вместо (3.1) следующее уравнение:

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_k(x) - \frac{Z}{r}\varphi_k(x) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_j(x')\varphi_k(x) - \varphi_k(x')\varphi_j(x)] dx' = \varepsilon_k \varphi_k(x) \quad (3.21)$$

В методе ПСФО используются волновые функции возбужденных состояний, определяемые из уравнения (3.21). При этом дырочные состояния берутся одинаковыми до поглощения и после поглощения фотона, поэтому такие функции $\varphi_k(x)$ называются функциями, определенными в поле “замороженного” остова. Однако физически ясно, что электроны остова также должны реагировать на появление вакансии i и изменять свои волновые функции, и, как следствие, поле, в котором движется вылетающий электрон.

Вылетающий или возбужденный электрон k ($=v_1$) оказывается не в поле так называемого “замороженного” остова с вакансией i ($=v_2$), а в поле остова, перестроенного вследствие образования вакансии. Это заметно сказывается на волновых функциях $\varphi_k(x)$ ($=\varphi_{v_1}$). Последние определяются уравнением ХФ (3.20) для $k > F$, причем в сумме по j исключается член с $j = i$. При этом волновые функции занятых состояний другие, чем те, которые определяются из (3.1). А именно, функции заполненных электронных состояний находятся из уравнений (3.20), в которых в сумме по j также устранен член $j = i$. Эти функции определяют состояния остова, полностью перестроенные вследствие появления вакансии. В рамках ОПСФО аналогично модифицируются и одноэлектронные функции промежуточных состояний - все они находятся решением уравнения (3.20), где в сумме по j устраняется член с $j = i$. Соответственно, уравнения ПСФО должны быть изменены, и вместо (3.17) они принимают следующий вид:

$$\langle k | \hat{D}(\omega) | i \rangle = \langle k | \hat{d} | i \rangle + \sum_{v_3, v_4 \neq i} \frac{\langle v_3 | \hat{D}(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 k | U | v_3 i \rangle}{\varepsilon_{v_4} - \varepsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})} \quad (3.22)$$

Эта система уравнений представляет собой обобщенную версию ПСФО или ОПСФО. Она выходит за пределы теоретически последовательного подхода ПСФО за счет учета влияния статической перестройки атомной системы. В результате этой перестройки, или релаксации, поле иона, действующего на фотоэлектрон, оказывается измененным, что приводит и к изменению хартри-фоковских значений энергии уровней. Однако обычно в расчетах ОПСФО, как уже упоминалось выше, в качестве энергий вакансии используются экспериментальные потенциалы ионизации вместо хартри-фоковских значений.

Применимость метода статической перестройки определяется следующими неравенствами характерных времен

$$\tau_{пер} \ll \tau_e < \tau_i \quad (3.23)$$

где $\tau_{пер}$ – время перестройки атомных оболочек, τ_e – время вылета электрона из атома, τ_i – время жизни вакансии i . В силу этих неравенств в методе ОПСФО пренебрегается влиянием процесса распада вакансий.

Результаты ОПСФО заметно отличаются от результатов ПСФО вблизи порогов промежуточных оболочек, в особенности, если сечение ионизации данной оболочки сосредоточено в основном вблизи ее порога. С ростом энергии фотоэлектрона влияние перестройки и изменения положения порогов ионизации быстро уменьшаются.

Вблизи порогов внутренних оболочек, наряду с упомянутым выше смещением порога ионизации по сравнению с ХФ значением и перестройкой электронных оболочек вследствие образования вакансий, следует принять во внимание и Оже - распад образовавшейся вакансии. В процессе распада, по меньшей мере один Оже - электрон покидает атом и, как следствие, электрон, изначально выбитый под действием внешнего поля, оказывается движущимся в поле атома с двумя (или более), а не с одной вакансией. Учесть точно всю эту сложнейшую динамику весьма трудно. Однако вместо этого можно существенно упростить решение проблемы, если распад вакансии происходит достаточно быстро, т.е. выполняется условие

$$\tau_i \sim \frac{1}{\gamma_i} < \tau_e \sim \frac{r_i}{\sqrt{2\varepsilon_k}} \quad (3.24)$$

где γ_i - полная ширина i -го состояния, r_i - радиус i -ой оболочки. Тогда уже в рамках уравнения ПСФО (3.17) можно использовать в качестве одноэлектронных функций $\varphi_{v_1, v_3}(x)$ решения уравнения (3.1) с $v_1, v_3 > F$, для которых в сумме по j устраняется не один член $j = v_2$ (или v_4), как в ОПСФО, а два, представляющие оба электрона, покинувшие атом вследствие Оже - распада вакансий v_2 (или v_4) [11,12]. В результате этого фотоэлектрон движется в поле, по крайней мере, двукратно заряженного иона

$$-\frac{\Delta}{2}\varphi_k(x) - \frac{Z}{r}\varphi_k(x) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p,q}}^N \int \varphi_j^*(x') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} [\varphi_j(x')\varphi_k(x) - \varphi_k(x')\varphi_j(x)] dx' = \varepsilon_k \varphi_k(x) \quad (3.25)$$

Здесь $i \rightarrow p, q, \varepsilon_A$ есть доминирующий канал Оже-распада дырки i .

Соответственно, система уравнений (3.22) должна быть модифицирована путем удаления двух членов из суммы по ν в правой части: $\nu_3, \nu_4 \neq p, q$. Это приближение

называется ОПСФОП. С определенными таким способом волновыми функциями рассчитываются необходимые матричные элементы, и решается уравнение (3.17).

В некоторых случаях специально выделенным оказывается какое-то одно состояние “2 электрона - 2 дырки”. Сравнительно нетрудно учесть его взаимодействие с возбуждениями электрон - дырка, взаимодействие между которыми в свою очередь учитывается в рамках ПСФО [13,14].

Весьма часто, при необходимости выйти за рамки ПСФО и ОПСФО, это осуществляется с помощью комбинирования этих приближений и методов многочастичной теории возмущений. К примеру, процесс образования электрон - дырочной пары описывается в рамках ПСФО, а взаимодействие вылетающего фотоэлектрона с другим электроном, что приводит также и к его выбиванию из атома, может учитываться по теории возмущений [15].

При вычислениях амплитуд и матричных элементов в качестве базисных используются Хартри-Фоковские (ХФ) волновые функции. Однако одноэлектронные ХФ энергии для основных и возбужденных состояний многоэлектронных систем часто существенно отличаются от экспериментальных энергий связи. Потенциалы ионизации, полученные в приближении ХФ $I_{nl}^{ХФ}$, можно уточнить, используя теорию возмущений [16] для вычисления так называемой собственно - энергетической части одночастичной функции Грина Σ и поправки к энергиям дискретных состояний. Функция Грина одной частицы в нулевом приближении обсуждалась в предыдущем разделе (см формулу (2.28)), при этом указывалось, что ее полюса определяют энергии связи электронов в одночастичном приближении (приближении ХФ). Точная функция Грина, знаменатель которой имеет нули при правильных значениях потенциалов ионизации, определяется соотношением (2.34). Таким образом, правильные значения одночастичных энергий состояний j можно представить в следующем виде:

$$E_j = E_j^{ХФ} + Re \Sigma_{E_j}, \quad (3.26)$$

где дополнительное слагаемое Σ_E и представляет собой собственно-энергетическую часть функции Грина. По сути дела она близка по смыслу к потенциалу W , введенному в разделе 2 (см формулу (2.32) и диаграмму (2.37е)), однако имеет более сложное содержание. Поэтому можно записать уравнение для точной функции Грина в виде, аналогичном (2.32):

$$G(\vec{r}, \vec{r}', E) = G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}'', E) \Sigma_E(\vec{r}'', \vec{r}''') G(\vec{r}''', \vec{r}', E) d\vec{r}'' \quad (3.27)$$

где G_0 - функция Грина в приближении ХФ, а потенциал Σ_E зависит от энергии частицы и двух координат, т.е. имеет нелокальный характер. Это объясняется тем, что приближение ХФ (3.1) уже учитывает часть межэлектронного взаимодействия – прямого кулоновского и нелокального обменного. Оставшаяся часть межэлектронного взаимодействия определяется набором более сложных процессов (диаграмм), которые описывают нелокальное взаимодействие между электронами в более высоких порядках теории возмущений и обозначены как Σ_E . По сути, собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина играет роль нелокального, зависящего от энергии, корреляционного потенциала.

Во втором порядке теории возмущений по межэлектронному взаимодействию в диаграммном представлении матричный элемент собственно-энергетической части Σ_E между состояниями i и i' представляется в виде

$$(3.28)$$

Первые два слагаемых представляют прямое и обменное взаимодействия для процессов “вперед во времени”, а последующие два – то же для процессов, обращенных во времени. Суммирование и интегрирование ведется по всем промежуточным состояниям k , p и q . Физически эти диаграммы описывают поляризацию электронов атомного остова под влиянием рассматриваемого электрона. Аналитически матричный элемент (3.28) записывается в виде:

$$\langle i | \Sigma_E | i' \rangle = \left(\sum_{\substack{k_1 > F \\ k_2 > F \\ k_3 \leq F}} + \sum_{\substack{k_1 \leq F \\ k_2 \leq F \\ k_3 > F}} \right) \frac{\langle i, k_3 | \hat{U} | k_2, k_1 \rangle \langle k_1, k_2 | \hat{V} | k_3, i' \rangle}{E - E_{k_1} - E_{k_2} + E_{k_3} + i\delta(1 - 2n_{k_1})} \quad (3.29)$$

Однако следует подправить не только энергию состояния, но и волновую функцию. Для этого был разработан метод вычисления, основанный на использовании уравнения Дайсона [17,18,19], которое аналогично уравнению (2.33). В рамках этого

метода волновая функция ψ_{nl} , описывающая связанное состояние электрона с энергией E_{nl} , удовлетворяет следующему интегральному уравнению [19]:

$$\hat{H}^{(0)}\psi_{nl}(\vec{r}) + \int \hat{\Sigma}_{E_{nl}}(\vec{r}, \vec{r}')\psi_{nl}(\vec{r}')d\vec{r}' = E_{nl}\psi_{nl}(\vec{r}). \quad (3.30)$$

Здесь $\hat{H}^{(0)}$ - статический гамильтониан атома в приближении Хартри - Фока, $\hat{\Sigma}_E(\vec{r}, \vec{r}')$ - собственно-энергетическая часть одночастичной функции Грина, которая в (3.30) играет роль нелокального потенциала, зависящего от энергии. Физический смысл эффектов, описываемых уравнением (3.30), состоит в учете влияния динамического поляризационного взаимодействия между рассматриваемым электроном и электронами остова. Вычисляя собственно-энергетическую часть, например, во втором порядке теории возмущений (3.24), и решая уравнение (3.26) на собственные значения, получаем новую энергию и новую волновую функцию электрона в состоянии nl , которую можно использовать в последующих вычислениях.

Литература к гл. 3

1. Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В. ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
2. Амусья М. Я., Чернышева Л. В. Автоматизированная система исследования структуры атомов. М.-Л.: Наука, 1983, 180 с.
3. Pines D., Bohm D.. Phys. Rev. 1952. V. 85. P. 332-341.
4. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A. Case Studies in Atomic Physics. 1975. V. 5. P. 47-179.
5. Амусья М. Я., Иванов В. К. Успехи Физических Наук. 1987. Т. 152. С. 185-230.
6. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D.A. Shirley / Amusia M. Ya. N.-Y. – London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
7. Amusia M. Ya. Radiation Physics and Chemistry, 2004. V. 70. P. 237-251.
8. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A. Chernysheva L. V., Ivanov V. K Phys. Lett. A. 1972. V. 40, N 5. P. 361-362.
9. Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.. ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
10. Амусья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И. ЖЭТФ. 1980. V. 78, P. 910 - 923.
11. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A. J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 1985. V. 18. P. 3871-3879.
12. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L667-L671.
13. Amusia M. Ya., Kheifets A. S. Phys. Lett A. 1981. V. 82, N 9. P. 407-411.
14. Amusia M. Ya., Kheifets A. S. Phys. Lett. A 1982. V. 89, N 9. P. 437-440.
15. Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L. J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
16. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G.. Phys. Lett A 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
17. Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В. Препринт ФТИ им А. Ф. Иоффе №1096, Л.: изд. ЛИЯФ, 1987.
18. Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu. J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.1988. V. 21. P. L419-L425.
19. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86-96.

Литература к гл. 3

1. Амуся М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В. ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
2. Амуся М. Я., Чернышева Л. В. Автоматизированная система исследования структуры атомов. М.-Л.: Наука, 1983, 180 с.
3. Pines D., Bohm D.. Phys. Rev. 1952. V. 85. P. 332-341.
4. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A. Case Studies in Atomic Physics. 1975. V. 5. P. 47-179.
5. Амуся М. Я., Иванов В. К. Успехи Физических Наук. 1987. Т. 152. С. 185-230.
6. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D.A. Shirley / Amusia M. Ya. N.-Y. – London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
7. Amusia M. Ya. Radiation Physics and Chemistry, 2004. V. 70. P. 237-251.
8. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A. Chernysheva L. V., Ivanov V. K Phys. Lett. A. 1972. V. 40, N 5. P. 361-362.
9. Амуся М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.. ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
10. Амуся М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И. ЖЭТФ. 1980. V. 78, P. 910 - 923.
11. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A. J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 1985. V. 18. P. 3871-3879.
12. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Kupchenko V. A. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L667-L671.
13. Amusia M. Ya., Kheifets A. S. Phys. Lett A. 1981. V. 82, N 9. P. 407-411.
14. Amusia M. Ya., Kheifets A. S. Phys. Lett. A 1982. V. 89, N 9. P. 437-440.
15. Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L. J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
16. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G.. Phys. Lett A 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
17. Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В. Препринт ФТИ им А. Ф. Иоффе №1096, Л.: изд. ЛИЯФ, 1987.
18. Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu. J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.1988. V. 21. P. L419-L425.
19. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86-96.

4. Многоэлектронные эффекты в полных и парциальных сечениях фотоионизации атомов и ионов.

4.1. Сечение фотоионизации многоэлектронных оболочек и гигантские резонансы

Полное сечение фотоионизации атома $\sigma(\omega)$ фотоном энергии ω выражается через матричный элемент взаимодействия фотона и атома $\langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle$ с помощью формулы [БЛП, АЧ]:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega c} \sum_{i \leq F} \int \left| \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle \right|^2 \delta(\omega - E_v + E_i) dv \quad (4.1)$$

где c есть скорость света, E_i (E_v) - энергии начального (конечного) дискретных состояний.. Матричный элемент в приближениях ХФ и ПСФО имеет вид, соответственно:

$$\begin{aligned} \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle &= \langle v | \hat{d} | i \rangle, \\ \langle v | \hat{M}(\omega) | i \rangle &= \langle v | \hat{D}(\omega) | i \rangle \end{aligned} \quad (4.2)$$

где $\langle v | \hat{D}(\omega) | i \rangle$ получается в результате решения уравнения (3.17). Вероятность дискретного перехода $i \rightarrow v^{(d)}$ характеризуется силой осциллятора $f_{i v^{(d)}}$ и определяется соотношением

$$f_{i v^{(d)}} = \frac{2}{\omega} \left| \langle v^{(d)} | \hat{M} | i \rangle \right|^2, \quad (4.2a)$$

где $v^{(d)}$ - квантовые числа дискретного перехода $i \rightarrow v^{(d)}$, энергия кванта равна $\omega = \omega_{i v^{(d)}} = E_{v^{(d)}} - E_i$, E_i ($E_{v^{(d)}}$) - энергии начального (конечного) дискретных состояний.

Для сил осцилляторов и сечения фотоионизации справедливо правило сумм (см., к примеру [АМ, АМУ])

$$\sum_{i, v^{(d)}} f_{i, v^{(d)}} + \frac{c}{2\pi^2} \int_I^\infty \sigma(\omega) d\omega = N, \quad (4.2b)$$

где I - потенциал ионизации атома (или иона) с N электронами.

В дипольном приближении, обычно справедливом при описании фотоионизации атома, оператор \hat{d} может быть задан в форме "скорости" - \hat{d}^∇ , и "длины" - \hat{d}^r :

$$\begin{aligned} \hat{d}^\nabla &= i(\vec{e} \vec{\nabla}) \\ \hat{d}^r &= \omega(\vec{e} \vec{r}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $\vec{\nabla} = \partial/\partial\vec{r}$ и \vec{e} - вектор поляризации фотона. Дипольное приближение справедливо, если длина волны фотона много больше радиуса ионизируемой оболочки. Подробно методика расчета, проводимого с помощью пакета вычислительных программ АТОМ, изложена в книгах [1, АЧ]. Существенно, что тогда как в приближении ХФ результаты вычисления сечений в формах “длины” и “скорости” различны, для ПСФО они, как и для точных волновых функций, должны совпадать [2,3]. Поэтому расчеты проводятся нами сразу в двух формах, и по степени их совпадения делается заключение о согласованности и математической точности расчета ПСФО.

Вычисления в рамках метода ХФ и ПСФО проведены для очень большого числа атомов и ионов, имеющих либо все замкнутые оболочки - благородные газы от He до Xe, либо один электрон сверх заполненных оболочек – щелочные атомы от Li до Cs, либо одну дырку в наружной оболочке – атомы галогенов от F до I. Проводились расчеты для щелочноземельных металлов - от Be до Ba, а также для таких элементов как Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, La, Eu, Gd, Mn, Cr, N, O, Cl, B, Al, Ga, In, Tl, Pd и ряда их положительных и отрицательных ионов, а также некоторых возбужденных состояний.

Проще проводить расчеты для атомов или ионов со всеми замкнутыми электронными оболочками. Несколько сложнее обстоит дело для атомов и ионов с одним электроном сверх заполненных оболочек, либо с одной вакансией в наружной оболочке. Сравнительно просто проводятся расчеты для атомов с полузаполненными оболочками. Для их рассмотрения требуется лишь, как подробнее разъясняется далее, разделение атомных электронов на два сорта в соответствии с направлением спина – “вверх” или “вниз”, и соответствующее обобщение приближения ХФ и ПСФО на систему из частиц двух сортов. Это делает рассмотрение атомов с полузаполненными оболочками не более сложным, чем атомов с заполненными оболочками. Указанные обобщения описаны в работах [4,5]. Обычно в расчетах по исследованию роли корреляций рассматриваются наружные и промежуточные электронные оболочки.

Основная цель расчетов состояла в обнаружении сильных многоэлектронных эффектов. Для большого числа атомов и ионов достигнуто в целом очень хорошее согласие с экспериментом (см. [АМ, АЧ, 6,7]). Оказалось, что процесс фотоионизации наружных np^6 , промежуточных nd^{10} , $4f^{14}$, и даже более глубоких оболочек носит коллективный характер в том смысле, что в процессе поглощения фотона существенно участвуют, по меньшей мере, все электроны ионизируемой оболочки. Расчеты показали, что для описания полных сечений фотоионизации обычно достаточно учитывать

корреляции ПСФО в рамках одной оболочки. Взаимодействие между электронами, принадлежащими различным оболочкам, проявляется в основном при определении парциальных сечений.

Последующие рисунки содержат результаты некоторых наших расчетов. В приведенных данных, как и во многих других случаях, отличие от одноэлектронного приближения ХФ велико, а в рамках ПСФО достигается вполне удовлетворительное согласие с опытом. Наиболее важным открытием в фотоионизации атома было обнаружение мощного максимума в сечении $4d^{10}$ оболочки, который получил название *гигантского резонанса*. Он проявляется в сравнительно тяжелых атомах Хе, I, Cs, Ва, La и других, а также в их одно- и двукратных ионах. Напомним, что гигантский резонанс, качественно интерпретируемый как полюс в амплитуде ПСФО $D(\omega)$ (см. (3.15)), был впервые обнаружен экспериментально почти сорок лет назад [8].

Вначале рассмотрим результаты вычислений сечений фотоионизации атомов благородных газов. На рис. 4.1 приведено сечение фотоионизации атома Не в зависимости от энергии фотона. Роль корреляций ПСФО в сечении мала, и согласие с данными эксперимента [9] очень хорошее. На рис. 4.2 изображено сечение фотоионизации Ne для всех оболочек $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$. Основной вклад в полное сечение вносят $2p^6$ -электроны, для которых роль корреляций значительно больше, чем для Не. Для внутренних $1s$ электронов в Ne, как и в He, корреляции ПСФО не играют почти никакой роли. Рис. 4.3 приводит результаты ПСФО для $3p^6$ электронов Ag и демонстрирует их очень хорошее согласие с данными опыта [10]. Роль корреляций здесь значительна – без их учета, т.е. в рамках ХФ, отличие достигает двух и более раз [АМ, АМУ, АЧ]. Рис. 4.4. изображает полное сечение фотоионизации Kr, где оно определяется в основном вкладом $4p^6$ электронов при $\omega < 7 Ry$.

Роль ПСФО корреляций значительна при $\omega < 5 Ry$ и остается вполне заметной во всем рассмотренном диапазоне энергий фотона ω , вплоть до $100 Ry$. На кривой имеются автоионизационные резонансы – дискретные возбуждения внутренних оболочек, лежащих в области сплошного спектра внешних оболочек. Рис.4.5 представляет сечение фотоионизации $3d$ электронов Kr, где роль корреляций ПСФО не очень значительна, да и само сечение не велико. Совершенно иная ситуация имеет место в Хе. На Рис.4.6 представлено сечение фотоионизации Хе, где отчетливо виден мощный почти симметричный максимум, получивший название гигантского резонанса. Его коллективная природа подробно обсуждается в книгах [АМ, АМУ]. Рис.4.7

представляет гигантский резонанс и иллюстрирует весьма хорошее согласие результатов расчета с данными эксперимента [11]. Определенный интерес представляет сечение фотоионизации однократного иона Xe^+ , позволяющего выяснить влияние удаления наружного электрона на величину и положение гигантского резонанса. Результаты для $4d$ -электронов Xe^+ представлены на рис. 4.8. Как видно, гигантский резонанс почти не изменился. Согласно результатам расчётов, минимум Купера и последующий максимум проявляются более отчетливо, чем в Xe .

Рис. 4.9 представляет результаты сечения фотоионизации для $4d$ электронов однократного иона йода I^+ . Заметим, что интерес к йоду обусловлен тем фактом, что в течение длительного времени измерения сечения фотоионизации $4d$ электронов йода приводили к значениям в три раза меньшим, чем у Xe [12]. Такой резкий скачок в величине сечения для соседних по периодической системе элементов атома и иона представлялся весьма странным, хотя были и качественные объяснения этого эффекта. Однако аккуратные ПСФО расчеты [13] показали, что сечения $4d$ электронов для Xe , I и I^+ очень близки. Последующие измерения [14] подтвердили предсказание [12].

Как видно из рис. 4.9, согласие результатов расчёта [15] и данных эксперимента [14] для $\omega < 7 Ry$ очень хорошее, однако отличие явно присутствует для $\omega > 7 Ry$, нарастая по относительной величине с ростом энергии ω . При удалении электрона из атома с заполненными оболочками ион остается в состоянии с определенным угловым моментом, равным угловому моменту ионизуемой оболочки. Для атомов с незамкнутыми оболочками ситуация иная, ион-остаток может иметь разные угловые моменты. Их относительный вклад в полное сечение на примере $4d$ оболочки I представлен на рис. 4.10. Начиная с энергии $\omega = 5 Ry$, основным становится вклад $4d^{10}$ электронов. Аналогично ведет себя и сечение $4d$ оболочки I^{++} , вычисленное методом СП ОПСФО для атома с полузаполненной оболочкой (рис.4.11). Более подробно специфика и метод расчёта сечений фотоионизации атомов с незаполненными оболочками в рамках ПСФО обсуждается в разделе 4.6.

С ростом заряда ядра Z оболочка $4d^{10}$ становится все более сильно связанной атомным ядром, и максимум ХФ сечения приближается к порогу, так что существенными оказываются эффекты перестройки, учитываемые в рамках обобщенного варианта ПСФО - ОПСФО [АМ, АМУ, АЧ], описанного в разделе 3.3. Роль перестройки ниже иллюстрируется примерами $4d^{10}$ оболочки в атомах Ba и La . В обоих случаях расчет в ОПСФО хорошо описывает экспериментальные данные. Результаты

ОПСФО для La [16] приведены на рис.4.12 вместе с данными эксперимента [17], а для Ba - на рис.4.13 [АМ,АМУ,17]. Для обоих атомов ОПСФО позволяет достичь весьма хорошего согласия с экспериментом.

Как отмечалось выше, вблизи порога ионизации внутренних оболочек на волновую функцию электрона существенное влияние оказывает Оже - распад внутренней вакансии. Сказанное иллюстрируется рис.4.14, где изображено сечение фотоионизации $1s$ электронов Ag. Как видно из сравнения результатов расчета с экспериментом [18], роль многоэлектронных корреляций, описываемых ОПСФОII (см. раздел 3.3) [19], оказывается значительной, явно исправляющей дефекты и ПСФО, и ОПСФО.

4.2. Межоболочечные взаимодействия и корреляционные максимумы и минимумы

Выше в пункте 4.1 отмечалось, что при описании полных сечений фотоионизации, как правило, достаточно учитывать лишь корреляции электронов одной ионизуемой оболочки. Это связано с тем, что полные сечения определяются вкладом так называемых “сильных” переходов электронов, влияние на которые со стороны других, “слабых”, переходов не существенно. Однако влияние “сильных” переходов на “слабые” может быть весьма значительным.

Действительно, как демонстрировалось при качественном анализе решения уравнения ПСФО (3.12), полная амплитуда фотоионизации определенной оболочки $D_H(\omega)$ может быть большой, даже если амплитуда ее прямой фотоионизации d_H мала (см. (3.16) и сопутствующие обсуждения). Как видно из (3.16), для этого нужно, чтобы имелся “сильный” переход, т.е. достаточно велика была бы амплитуда $D_B(\omega)$ (см. (3.16)) и велико взаимодействие “сильного” B и “слабого” H переходов. Как видно из (3.16) или (3.17), это взаимодействие велико, если велик матричный элемент кулоновского потенциала и мал энергетический знаменатель, т.е. близки энергии ионизации взаимодействующих оболочек $|E_{v_2}|$ и $|E_{v_4}|$.

Обычно эти переходы относятся к разным оболочкам, а потому соответствующие корреляции именуются *межоболочечными*. Важнейшая роль межоболочечных корреляций всесторонне проанализирована в обзорной работе [6]. Для того чтобы найти амплитуду фотоионизации с учетом межоболочечных корреляций, следует решить уравнение (3.17), в котором v_2 относится к оболочке со “слабым” переходом, а

в сумме по $\nu_4 \leq F$ сохраняется один или два члена с ν_4 , относящимися к оболочке с “сильным” переходом.

Впервые сильное проявление межоболочечного взаимодействия было предсказано, а затем обнаружено на эксперименте для так называемых субвалентных ns^2 оболочек атомов благородных газов - Ne, Ar, Kr и Xe. Оказалось, что сечение их фотоионизации $\sigma_{ns^2}(\omega)$ целиком определяется влиянием внешней np^6 оболочки, сечение фотоионизации которой $\sigma_{np^6}(\omega)$ велико, и переходы электронов из которой – “сильные”. На рис. 4.15 приведено сечение фотоионизации $2s$ электронов Ne, которое в рамках ПСФО почти в два раза уменьшается под действием $2p^6$ электронов. Результаты расчетов [20,21] вместе с данными опытов [22], подтверждающими теоретические предсказания для $3s^2$ оболочки Ar, приведены на рис.4.16. Видно, что под влиянием $3p^6$ электронов произошла полная *коллективизация* $3s^2$ электронов, сечение фотоионизации которых *качественно* отличается от результатов наилучшего одноэлектронного приближения. Наружная оболочка, в данном случае $3p^6$, действует как резонатор, поглощающий фотоны в определенной области частот. За счет межэлектронного взаимодействия, связывающего $3p$ и $3s$ электроны, последние и покидают атом. Сечения $\sigma_{ns^2}(\omega)$ в Kr и Xe в значительной мере определяются также и воздействием более глубокой $(n-1)d^{10}$ оболочки, а именно $3d^{10}$ в Kr и $4d^{10}$ в Xe [6,20].

Приведенный пример иллюстрирует весьма общий эффект воздействия наружных электронов на фотоионизацию внутренних. Этот эффект имеет место не только для наружных np^6 оболочек. Как показали конкретные расчеты для Pd, Xe, Cs, Ba, Hg и ряда других элементов [3,6,23,], в тяжелых атомах промежуточные $4d^{10}$ и $5d^{10}$, равно как и $4f^{14}$ оболочки ведут себя как резонаторы, радикально меняя сечения ионизации соседних p^6 и s^2 оболочек. Так, в последних под влиянием d^{10} и f^{14} электронов появляются дополнительные максимумы и минимумы, названные *интерференционными* или *корреляционными*.

Сильные многоэлектронные эффекты возникают также в сечениях фотоионизации наружных электронов под воздействием внутренних. Хорошим примером здесь служит модификация спектра дискретных возбуждений и появление автоионизационных резонансов наружных s -электронов в щелочах и щелочноземельных элементах под влиянием более глубоких электронов [3,6,23]. Влияние внутренних электронов на наружные приводит к сильным корреляционным

эффектам, а именно, к заметным уменьшениям сечений на пороге ионизации, к смещениям положения так называемых куперовских минимумов, т.е. точек, в которых дипольный матричный элемент сильного перехода проходит через нуль, и к резкому резонансному возрастанию сечений за порогом ионизации внутренней оболочки.

В тяжелых атомах, в которых главный вклад в полное сечение фотоионизации вносят сразу несколько многоэлектронных оболочек, нередко возникает ситуация, когда они все оказывают сильное влияние на ионизацию малоэлектронных оболочек. На рис.4.17 представлено сечение фотоионизации $5s^2$ оболочки Хе, полученное в приближениях ХФ и ПСФО. Учет влияния электронов наружной $5p^6$ и внутренней $4d^{10}$ оболочек привел к появлению околорогового максимума, последующего минимума и далее, в окрестности порога $4d^{10}$ оболочки, следующего максимума. При более высоких энергиях кванта ω , примерно при $12 Ry$, $\sigma_{5s^2}(\omega)$ опять имеет максимум, правда гораздо меньший, чем при $7 Ry$. Эксперимент [10,24-26] качественно подтверждает предсказания ПСФО, однако высота предсказанного максимума около $7 Ry$ оказывается заметно больше измеренной величины. Обнаруженное отличие означает, что должны быть приняты во внимание электронные корреляции вне рамок ПСФО. Использование ОПСФО и введение так называемого *спектроскопического фактора* для $5s$ электронов позволяет (см. ниже, раздел 4.9) улучшить согласия с данными опыта [27,28], ликвидировав расхождение в окрестности главного максимума σ_{5s} , но при этом нарушив согласие на пороге.

Хорошее описание эксперимента во всем диапазоне энергии фотона – у порога и в главном максимуме – требует выхода за рамки ПСФО.

Физическая причина качественных изменений, иллюстрируемых на рис. 4.17, состоит в интерференции различных вкладов в полную амплитуду ионизации $5s$ электронов – прямого, и через виртуальное возбуждение наружных $5p^6$ и внутренних $4d^{10}$ электронов [20,21]. Качественно можно сказать, что наружная оболочка действует как резонатор, а внутренняя как рефлектор, увеличивая или уменьшая для тех или иных частот вероятность удаления $5s$ электронов из атома Хе.

Поскольку сечение фотоионизации $5s^2$ оболочки полностью потеряло черты индивидуального поведения, то уместно говорить о *коллективизации* $5s$ электронов, происходящей под влиянием окружающих $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочек. Явление коллективизации малоэлектронных оболочек, предсказанное теоретически,

подтверждено экспериментально для целого ряда многоэлектронных атомов и их ионов. На рис.4.18 приведены результаты ПСФО расчета для $5s$ электронов положительного иона Xe^+ , результаты которых сходны с изображенным на рис. 4.17 для нейтрального Xe .

На рис. 4.19 приведены результаты расчета сечения фотоионизации $5s$ -электронов в ионе Γ^+ , качественно близкие к аналогичным результатам для Xe и Xe^+ .

Отметим, что сильные межоболочечные эффекты присущи большинству атомов периодической системы Д.И.Менделеева, а также положительным и отрицательным ионам.

Межоболочечное взаимодействие проявляется и во взаимном влиянии “сильных” переходов друг на друга. Обычно один сильный переход воздействует на другой вблизи своего порога. Чтобы учесть этот эффект в рамках ПСФО, приходится решать уравнение (3.17), включая в сумму по $v_4 \leq F$ члены, соответствующие двум, трем, и даже большему числу различных оболочек. Наиболее существенным является здесь предсказание появления максимума в сечении фотоионизации наружных оболочек под действием внутренних. Этот эффект наиболее силен, когда внутренняя оболочка - многоэлектронная. Корреляционный максимум и находящийся рядом с ним корреляционный минимум располагаются примерно при тех частотах, где и максимум сечения внутренней оболочки. Хорошим примером служит здесь $5p^6$ оболочка Xe , сечение ионизации которой приобретает значительный максимум вблизи гигантского резонанса в $4d^{10}$ оболочке под его влиянием (см. рис 4.20). Этот максимум значительно больше, чем в сечении фотоионизации $5s^2$ электронов (рис.4.17).

Оба сечения вместе, σ_{5s^2} и σ_{5p^6} , описывают рост выхода однократных ионов Xe^+ , что показано на рис.4.21 [20,29] вместе с подтверждающими данными последующих экспериментов [10].

Обсуждаемый эффект встречается во многих атомах и ионах и исследуется для многих объектов вплоть до настоящего времени. Совсем недавним примером служит обнаружение аналогичных максимумов в сечениях однократной фотоионизации положительных ионов ксенона Xe^+ (рис.4.22) [30,31] и иода Γ^+ и Γ^{++} (см. рис. 4.23, 4.24) [13-15] в окрестности порога ионизации $4d^{10}$ оболочек.

Как и любой интерференционный эффект, он может быть конструктивным и деструктивным в зависимости от относительной величины и знака складывающихся

прямой и корреляционной амплитуд. Поэтому при учете корреляций в сечении может возникать, вообще говоря, не только значительный максимум, но и минимум. Такой минимум обнаружен при энергии $\omega \approx 12Ry$ в выходе однократных ионов из He^+ [31].

В целом, гигантские и интерференционные резонансы, а также интерференционные минимумы есть универсальные физические эффекты, и они должны проявляться в фотоионизации не только атомов, но и любых многочастичных объектов, к примеру, молекул, кластеров, фуллеренов и т.п.

4.3. Гигантские автоионизационные резонансы

Гигантские резонансы, обсуждавшиеся в разделе 4.1, есть, как уже отмечалось выше, коллективные возбуждения электронов многоэлектронной оболочки. Существуют и другие мощные максимумы, проявляющиеся внешне в сечении фотопоглощения так же, как и гигантские резонансы, природа которых, однако, с точки зрения теории многих тел совершенно иная. Действительно, в [32] было показано, что природа наблюдаемого в эксперименте гигантского резонанса за порогом ионизации $4d^{10}$ оболочки меняется вдоль изоэлектронной последовательности от I, Xe, Cs до Eu. Как было впервые продемонстрировано в [32], наблюдаемый максимум в Eu есть автоионизационное возбуждение дискретного перехода $4d \rightarrow 4f$ с последующим его распадом за счет ионизации $4f$ оболочки. Максимум в сечении поглощения фотонов Eu есть *гигантский автоионизационный резонанс* (ГАР).

ГАР проявляются в атомах с незаполненными оболочками, в спектрах фотоионизации которых резонансы связаны с переходами электронов внутренних оболочек на вакантные места в незаполненной оболочке. Обычно эти переходы имеют большую силу осциллятора. При взаимодействии со сплошным спектром они проявляются в виде мощных максимумов в сечении фотоионизации и потому носят название гигантских автоионизационных резонансов. Для исследований ГАР метод ПСФО особенно удобен, поскольку непосредственно учитывает взаимодействие многих каналов, включая дискретные переходы [33].

ГАР были описаны и предсказаны не только в Eu, но и в его ионах, а также в Sr, Mn, Te и ряде других атомов и ионов [7,33].

Исследование резонансов в спектрах фотопоглощения La и его ионов позволило обнаружить примечательный эффект. Для нейтрального La (наружные оболочки $6s^25d$) сечение имеет вид гигантского резонанса, однако оказалось, что его природа не

является автоионизационной [34]. Появление гигантского резонанса обусловлено обычным переходом в сплошной спектр $4d \rightarrow \varepsilon f$ и описывается в рамках ПСФО. При переходе к последующим элементам или к ионам лантана [34-36] основную силу осциллятора приобретает уже дискретный переход на свободные уровни в $4f$ оболочке - $4d \rightarrow 4f$, взаимодействие которого с переходами в сплошной спектр из наружных оболочек и приводит к появлению ГАР.

Ширины ГАР на два порядка превышают ширины обычных автоионизационных резонансов. При переходе к более тяжелым атомам и ионам с достраивающимися $4d$, $5d$ или $4f$ оболочками ширины гигантских резонансов растут из-за усиления взаимодействия между заполненными и достраивающимися оболочками.

Отметим, что все гигантские резонансы описываются в рамках ПСФО в хорошем согласии с данными эксперимента. Однако ряд обычных автоионизационных резонансов, связанных с дискретными возбуждениями “слабых” оболочек, не удастся удовлетворительно описать в рамках этого метода. В частности, это относится к автоионизационным резонансам $3s \rightarrow np$ в сечении фотоионизации атома Ag. В этом случае оказалось необходимым принять во внимание более сложные корреляционные эффекты [37,38], учитывающие двухэлектронные возбуждения и их влияние на процесс однократной ионизации. В дальнейшем новый метод был усовершенствован, и с его помощью удалось описать обнаруженное на эксперименте весьма неожиданное изменение формы линий и ширины резонансов в ионах вдоль изоэлектронной серии Ag: в K^+ , Ca^{++} и Sc^{+3} [39]. При переходе от нейтрального атома Ag, для которого эти резонансы имеют четко выраженный минимум в сечении фотоионизации наружной $3p^6$ оболочки (“резонансы-окна”), к ионам Ca^{++} и Sc^{+3} , эти резонансы меняют свою форму и становятся похожими на обычные максимумы в сечении фотоионизации $3p^6$ оболочки. Особенно интересным оказался тот факт, что основной переход $3s \rightarrow 4p$ в Ca^{++} практически не наблюдается в спектре поглощения, в то время как последующие резонансы проявляются как хорошо выраженные острые максимумы. Используя ПСФО, метод уравнения Дайсона и многоэлектронную теорию возмущений (см. раздел 3.3), удалось показать, что обнаруженная картина связана с сильным взаимодействием между дискретным возбуждением $3s \rightarrow 4p$, переходами в сплошной спектр и двухэлектронными переходами типа $3p^3 \rightarrow 3pn_1d(s)n_2p$.

4.4. Атомы с полузаполненными оболочками

Применение теории многих тел к атомам с незамкнутыми оболочками осложняется тем фактом, что основное состояние этих объектов вырождено. Чтобы применять любой вариант теории возмущений, это вырождение должно быть снято с помощью точного учета некоторой части межэлектронного взаимодействия. Иначе члены рядов теории возмущений, которые содержат разности между энергиями в энергетических множителях (см. раздел 2.5) других, но вырожденных состояний, станут бесконечно большими. В результате учета указанной части межэлектронного взаимодействия основное состояние перестроится, и вырождение будет снято. При этом структура теории возмущений оказывается гораздо более сложной.

Однако существует одно исключение из этого общего правила, для которого подход теории многих тел может быть применен почти так же просто, как и к атомам со всеми заполненными оболочками, т.е. с невырожденным основным состоянием. Таким исключением являются атомы с полузаполненными оболочками, где, по крайней мере, одна из оболочек (с данными n и l) содержит половину возможного полного числа электронов. Известно, что к этим атомам применимо так называемое правило Хунда, которое гласит, что в такой оболочке полный спин должен иметь максимально возможное значение [ИС]. Частным случаем такого состояния является состояние, в котором проекции спина всех электронов параллельны. Так как обмен существует только между электронами с одинаковой проекцией спина, такие электроны имеют обменное взаимодействие только с электронами с такой же проекцией спина из других оболочек. Будем считать для определенности, что проекции спинов электронов в полузаполненной оболочке направлены “вверх”, тогда в итоге все электроны атома могут быть разделены на две группы различных частиц, имеющих спин, направленный “вверх” или “вниз”.

Наличие обменного взаимодействия для одних электронов и отсутствие его для других приводит к расщеплению по энергии заполненных оболочек на два уровня, отличающихся проекциями спинов электронов “вверх” \uparrow и “вниз” \downarrow . Поскольку кулоновское взаимодействие не может изменить проекцию спина и смешать состояния “вверх” \uparrow и “вниз” \downarrow , то эти заполненные уровни можно рассматривать как новые замкнутые оболочки и применять к ним сначала обычный метод ХФ, а затем и ПСФО.

Уравнения, использованные ранее для описания фотоионизации, должны быть обобщены для системы двух типов различных частиц. Так, вместо ХФ уравнения (3.1) мы имеем:

$$(\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF} + \hat{V}_{\downarrow(\uparrow)}^H) \varphi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}) = \varepsilon^{\uparrow(\downarrow)} \varphi^{\uparrow(\downarrow)}(\vec{r}). \quad (4.4)$$

где $\uparrow(\downarrow)$ обозначает “вверх” (“вниз”) электроны, соответственно. В уравнениях (4.4) $\hat{H}_{\uparrow(\downarrow)}^{HF}$ есть ХФ одноэлектронный гамильтониан для “вверх” (“вниз”) электронов, $V_{\downarrow(\uparrow)}^H$ есть потенциал Хартри, создаваемый “вниз” (“вверх”) электронами, $\varepsilon^{\uparrow(\downarrow)}$ и $\varphi^{\uparrow(\downarrow)}$ - энергии и волновые функции “вверх” (“вниз”) электронов.

Аналогично должны быть модифицированы уравнения ПСФО. Уравнение для амплитуды $\hat{D}(\omega)$ (3.12) обобщается следующим образом

$$(\hat{D}_{\uparrow}(\omega) \hat{D}_{\downarrow}(\omega)) = (\hat{d}_{\uparrow}(\omega) \hat{d}_{\downarrow}(\omega)) + (\hat{D}_{\uparrow}(\omega) \hat{D}_{\downarrow}(\omega)) \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Таким же образом эффективное межэлектронное взаимодействие Γ может быть представлено в матричной форме, которая обобщает уравнение (3.20):

$$\begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} U_{\uparrow\uparrow} & V_{\uparrow\downarrow} \\ V_{\downarrow\uparrow} & U_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\chi}_{\uparrow\uparrow} & 0 \\ 0 & \hat{\chi}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \hat{\Gamma}_{\uparrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\uparrow\downarrow} \\ \hat{\Gamma}_{\downarrow\uparrow} & \hat{\Gamma}_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

В (4.5) и (4.6) $U^{\uparrow\uparrow(\downarrow\downarrow)}$ определяется из уравнения (3.18), но только для электронов с одинаковыми проекциями спина, а $V^{\uparrow\downarrow(\downarrow\uparrow)}$ определяется из уравнения (3.8), но для электронов с противоположными проекциями спина.

Уравнения (4.4-4.6) могут быть решены численно, так же как (3.17) и (3.20), а сечение фотоионизации определяется соотношением (4.1), где $|\hat{D}(\omega)|^2$ заменяется следующим выражением

$$|\langle v | \hat{D}(\omega) | i \rangle|^2 \rightarrow |\langle v | \hat{D}_{\uparrow}(\omega) | i \rangle|^2 + |\langle v | \hat{D}_{\downarrow}(\omega) | i \rangle|^2. \quad (4.7)$$

Интересно отметить, что расстояние между “вверх” и “вниз” уровнями с теми же квантовыми числами n и l гораздо больше, чем спин-орбитальное расщепление, за исключением тяжелых атомов. Это понятно, так как обычно обменное взаимодействие больше, чем релятивистское спин-орбитальное взаимодействие.

В атомах и ионах с полузаполненными оболочками особенно сильными оказываются ГАР (см. раздел 4.3). Для описания и учета многоэлектронных эффектов в этих объектах были разработаны так называемые спин - поляризованные варианты приближений ХФ и ПСФО – СП ХФ и СП ПСФО, соответственно [4,40].

На рис 4.25 приведено сечение фотоионизации $3d^5$ оболочки Mn в окрестности ГАР, полученное в рамках СП ПСФО. Электронная структура атома марганца в спин - поляризованном приближении может быть представлена в виде:

$$1s \uparrow 1s \downarrow 2s \uparrow 2s \downarrow 2p \uparrow^3 2p \downarrow^3 3s \uparrow 3s \downarrow 3p \uparrow^3 3p \downarrow^3 3d \uparrow^5 4s \uparrow 4s \downarrow \quad {}^6S$$

где стрелки показывают проекции электронов в соответствие с выше введенными обозначениями. Основной вклад в полное сечение Mn вносит $3d^5$ оболочка, однако в пренебрежении взаимодействием с переходами из $3p^6$ оболочки сечение фотоионизации представляет собой монотонную кривую. Учет взаимодействия этих переходов, главным образом учет влияния дискретного перехода $3p \downarrow \rightarrow 3d \downarrow$ с последующим распадом в сплошной спектр, приводит к ГАР [40] и, как видно, удовлетворительно описывает экспериментальные данные [41,42]. Аналогичные результаты получены для сечения фотоионизации атома Сг в окрестности порога ионизации $3p^6$ оболочки [4], электронная структура которого содержит две полузаполненные оболочки – $3d \uparrow^5$ и $4s \uparrow$.

Атом европия обладает $4f \uparrow^7$ полузаполненной оболочкой, и его структуру также можно представить в виде:

$$1s \uparrow 1s \downarrow 2s \uparrow \dots 4d \uparrow^5 4d \downarrow^5 4f \uparrow^7 5s \uparrow 5s \downarrow 5p \uparrow^3 5p \downarrow^3 6s \uparrow 6s \downarrow \quad {}^8S$$

Основные особенности в сечении фотоионизации связаны с переходом $4d \downarrow$ электронов на вакантный $4f \downarrow$ уровень. Этот дискретный переход $4d \downarrow \rightarrow 4f \downarrow$ имеет большую силу осциллятора и при учете взаимодействия с переходами из наружных оболочек приводит к ГАР в сечениях фотоионизации нейтрального Eu и его положительных ионов. Структура ионов Eu^+ и Eu^{++} отличается от структуры Eu только удалением наружных $6s \downarrow$ и $6s \uparrow 6s \downarrow$ электронов, соответственно.

На рис.4.26 приведены результаты расчета в СП ПСФО парциальных сечений для нейтрального атома Eu вблизи $4d \uparrow \downarrow$ порогов [43] в сравнении с экспериментальными данными [44,45]. Качественное согласие очевидно, однако отличие эксперимента от теории вполне заметно. На рис. 4.27 приведены аналогичные данные для Eu^+ : расчет из [43], а экспериментальные данные как с более высоким, так и с низким разрешением – из [46]. Как и на рис. 4.26, данные опыта нормированы на расчетные сечения в точке главного максимума, и наблюдается, по меньшей мере, качественное согласие между теорией и экспериментом в окрестности ГАР. На рис. 4.28 представлены результаты расчетов для Eu^{++} для “вверх” и “вниз” переходов, соответственно.

СП ПСФО расчеты, как видно из рис. 4.26-4.28, воспроизводят и автоионизационные резонансы. Два максимума перед главным резонансом, обнаруженные на эксперименте (см. рис. 4.27), соответствуют, по-видимому, переходам с переворотом спина, весьма вероятным в таком тяжелом атоме как Eu. Этот релятивистский эффект не учитывается в СП ПСФО, хотя он мог бы быть описан в его релятивистской версии.

4.5 Корреляционные эффекты внутри спин-орбитальных дублетов

До сих пор при обсуждении влияния многоэлектронных корреляций на сечение фотоионизации пренебрегалось влиянием спин-орбитального взаимодействия — релятивистского эффекта, связывающего спин электрона s и его орбитальный момент ℓ . Это взаимодействие приводит к тому, что подболочка с данным ℓ расщепляется на два подуровня с полными моментами $j = \ell \pm 1/2$, называемыми *спин-орбитальным дублетом*. Аналогично сказывается это взаимодействие и на фотоэлектронах, которые при орбитальном моменте ℓ' могут иметь полные моменты $j' = \ell' \pm 1/2$. Поскольку волновые функции состояний с $j' = \ell' \pm 1/2$ различны, как и волновые функции с $j = \ell \pm 1/2$, соответственно отличны и амплитуды фотоионизации. Близость уровней энергии с $j = \ell \pm 1/2$ обуславливает возможность сильного взаимодействия этих электронов. Оказалось, что электронные корреляции внутри спин-орбитального дублета действительно приводят к заметным эффектам. В обсуждении этого вопроса мы следуем работе [47].

Много лет назад У. Фано опубликовал статью "Спин-орбитальное взаимодействие — малая сила с большим эффектом" [48], где было объяснено, что спин-орбитальное взаимодействие как «рычаг» ведет к значительным эффектам в атомах. Так, было продемонстрировано, что слабое спин-орбитальное взаимодействие, будучи малой релятивистской поправкой к кулоновскому потенциалу ядра, приводит к значительной поляризации фотоэлектронов [49,50]. Это открытие создало совершенно новое направление в атомной физике. Десятилетием позже было обнаружено [51,52], что эта же малая сила вызывает большие искажения в энергетической зависимости параметров углового распределения s -электронов, особенно в $5s$ Xe (см. ниже Рис. 5.3). Исследования в этом направлении существенно способствуют серьезной проверке эффективности разных вариантов теории многих тел в фотоионизации [53].

В обоих предыдущих примерах спин-орбитальной силы как «рычага» в атомах, поляризации спина фотоэлектрона и искажения углового распределения фотоэлектронов, эффект мог быть описан уже в одночастичном приближении. Конечно, корреляции электронов изменили количественно эти эффекты иногда во много раз, но все же качественно эффект существовал уже на одночастичном уровне.

Здесь мы представляем совершенно иной пример сильного эффекта, который проявляется только благодаря действию слабого спин-орбитального взаимодействия. Более того, этот новый пример отличается от предыдущих проявлений тем, что это без сомнения многочастичный, корреляционный эффект, не имеющий одночастичного аналога. Этот корреляционный эффект возникает благодаря взаимодействию подболочек внутри дублета.

Рассматриваемый пример спин-орбитальной силы как «рычага» был обнаружен благодаря экспериментальным исследованиям [54] сечения фотоионизации $3d$ оболочки Хе, где был открыт широкий дополнительный максимум в парциальном сечении фотоионизации $3d_{5/2}$ электронов. Приведенные в [54] расчеты в многоконфигурационном приближении Дирака-Фока (МПДФ) не дали даже намека на этот вновь открытый максимум, хотя такой же теоретический подход привел к хорошему согласию для сечения фотоионизации $3d$ электронов в Кг, где дополнительный максимум и не был найден. Расчеты в МПДФ, однако, не учитывают взаимодействие между различными оболочками, в том числе подболочками внутри спин-орбитального дублета. Именно это последнее взаимодействие приводит к возникновению эффекта.

Мы приведем здесь результаты расчетов сечений фотоионизации в рамках спин-поляризованного обобщенного ПСФО (СП ОПСФО) [АМ,АЧ] (см. Раздел 4.4), которое учитывает перестройку (релаксацию) остова и использует экспериментальные энергии порогов ионизации. Оказалось, что дополнительный максимум есть результат сильного взаимодействия между электронами, принадлежащими двум компонентам дублета $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$. Этот эффект становится наблюдаемым только благодаря спин-орбитальному взаимодействию, расщепляющему уровни $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$. Это открыло, как увидим ниже в Главе 5, новую область проявлений роли взаимодействия между электронами различных атомных уровней.

Обычно считалось, что для достаточно глубоких подболочек, таких как $3d$ оболочка Хе, поправки к амплитуде одночастичной фотоионизации, учитываемые в

рамках ПСФО, не очень велики. Основными считались эффекты перестройки и/или релаксации [55]. Однако, как будет показано в Разделе 4.7, межоболочечное взаимодействие может быть существенно и при больших энергиях фотона ω , так что поправки ПСФО могут быть все же важными и для $3d$ электронов. Поэтому для учета взаимного влияния $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней следует одновременно принимать во внимание и ПСФО, и перестройку, т.е. проводить расчёты в ОПСФО.

СП ОПСФО (см. Раздел 4.4) трактует электроны с проекциями спинов $+1/2$ и $-1/2$ как разные частицы без обмена между ними. Поэтому десятиэлектронная подоболочка $4d^{10}$ расщепляется на два уровня, по пять электронов в каждом. Подробное описание решения уравнений с учетом перестройки электронной оболочки после образования любой, в том числе и $3d$ дырки, дается в [АМ, АМУ, АЧ].

Однако, СП ОПСФО должно быть приспособлено к данному случаю, так как число электронов в $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочках равно соответственно, шести и четырем вместо пяти, как предполагается в подходе с электронами типа “вверх”-“вниз”. Для учета этого различия модифицируем уравнение (4.6), введя во второй член уравнения коэффициент $\eta_{u,d} = 2(2j_{n,d}+1)/N_{3d}$, где N_{3d} - число $3d$ электронов, равное десяти, а $j_{n,d} = 5/2$ ($3/2$). Это связывает уравнение для электронов типа “вверх” с $3d_{5/2}$ подоболочкой, и уравнение для электронов типа “вниз” с $3d_{3/2}$ подоболочкой. Потенциалы ионизации возьмем из эксперимента, полагая их равными 676 eV и 689 eV соответственно для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочек Хе [56]. Второй член в уравнении типа “вверх” должен быть умножен на $4/5$, а в уравнении типа “вниз” - на $6/5$. Чтобы получить парциальные $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ сечения, которые определены квадратом модуля амплитуд “вверх” и “вниз”, их следует умножить на коэффициент $6/5$ и $4/5$, соответственно.

Результаты расчетов [47] вместе с экспериментальными данными [54] для сечения $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ подоболочек Хе представлены на рис. 4.29, из которого видно хорошее согласие теории и эксперимента. Сильная связь между каналами фотоионизации $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ подтверждается появлением второго максимума в парциальном сечении $3d_{5/2}$ подоболочки. Так как при энергии фотона около 700 eV сечение $3d_{3/2}$ заметно больше, чем $3d_{5/2}$, поэтому примешивание канала $3d_{3/2}$ к $3d_{5/2}$ значительно изменяет сечение фотоионизации последней. Изменение матричного элемента фотоионизации представлено вторым членом в уравнении (4.5). Как видно из этого уравнения, изменение матричного элемента $3d_{5/2}$ пропорционально V_{du} или $\langle 3d_{3/2}kl | 1/r_{12} | 3d_{5/2}k'l \rangle$. Этот матричный элемент очень велик, так как $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ волновые функции имеют

почти одинаковые радиальные части, что ведет к их сильному перекрыванию. Эта комбинация факторов проявляется в появлении второго максимума сечения $3d_{5/2}$ подболочки. Отметим, что полное сечение фотопоглощения, которое является суммой парциальных вкладов, также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [54].

Обсуждаемый эффект связи внутри спин-орбитального дублета особенно сильно проявляется в случае $3d$ -электронов Хе, Cs, Ва благодаря резонансу в сечении, который появляется около каждого порога $3d_{3/2} \rightarrow kf$ и $3d_{5/2} \rightarrow kf$ каналов [53]. Из объяснения причин этого эффекта ясно, что он мог бы быть важным для любой внутренней оболочке спин-орбитального дублета. Заметим, что матричный элемент взаимодействия между компонентами спин-орбитального дублета будет *всегда* большим, так как спин-орбитальное взаимодействие производит столь малое возмущение радиальных волновых функций, что они для уровней с моментами $j = l \pm 1/2$ почти идентичны. Это справедливо и для ионов, а также молекул, кластеров и других многоатомных образований.

Итак, видно, что взаимодействие между каналами фотоионизации спин-орбитальных дублетов приводит к заметным для Хе и очень большим для Ва (рис 4.30) и Cs (рис 4.31) изменениям в парциальных сечениях. Это пример действия спин-орбитального "рычага" без одночастичного аналога, где "рычаг" позволяет открыть новую область действия межэлектронных корреляций.

Общность этого эффекта для многих атомов в периодической системе элементов Менделеева, их ионов, а также молекул, кластеров и конденсированного вещества, особенно при фотопоглощении внутренних оболочек составляющих их атомов, не вызывает сомнений. Важно заметить, что идея описанного эффекта универсальна. В сущности, нужно любое воздействие, разрушающее вырождение среди электронов определенной многоэлектронной оболочки, ее расщепление на уровни и подуровни, которые неизбежно, вследствие близости, сильно взаимодействуют между собой.

Электрические и магнитные статические поля, отличные от спин-орбитального взаимодействия, также могут устранить это вырождение. Их роль могут играть молекулярное или кристаллическое поля. Поэтому есть основание предполагать, что эффекты, подобные взаимодействию спин-орбитального дублета, будут присущи многим физическим системам, к примеру, атомам в твердом теле. Сходный эффект для молекулы H_2 будет рассмотрен в разделе 9.2.

Заметим, что приведенные расчеты имели целью качественно объяснить наблюдаемое явление взаимодействия внутри спин-орбитального дублета. Для достижения более высокой точности, желательно проведение полностью релятивистских расчетов в рамках релятивистской версии ПСФО – РПСФО [57]. Такие расчеты были проведены для Хе [58] и дали результаты, незначительно отличающиеся от приведенных выше в данном разделе.

4.6 Атомы с незамкнутыми оболочками

Метод ПСФО был развит в основном для атомов с заполненными оболочками, то есть для систем с нулевыми полным угловым моментом и спином в основном состоянии. В разделе 4.4 был развит подход, позволяющий исследовать атомы и ионы с полузаполненными оболочками практически столь же последовательно, как и с полностью заполненными. В работе [59] было предложено обобщение ПСФО для атомов с незаполненными оболочками, и с его помощью рассчитано сечение фотоионизации $3p^5$ оболочки атома Cl. Появившиеся гораздо позже результаты измерений [60] оказались в хорошем согласии с расчетом в ПСФО.

Для рассмотрения атома с одной незаполненной оболочкой $(n_1 l_1)^N$, характеризуемого квантовыми числами $LSM_L M_S$, в работе [59] было предложено ввести операторы рождения и уничтожения частично-дырочных пар с определенными значениями этих квантовых чисел. С их помощью было получено выражение для дипольного матричного элемента

$$\begin{aligned} \langle L_1 S_1 M_L^1 M_S^1 | d | L S M_L M_S \rangle = \\ (-1)^{L_1 - M_L^1} \begin{pmatrix} L_1 & 1 & L \\ -M_L^1 & 0 & M_L \end{pmatrix} \langle L' S'; l_2 L_1 S_1 | d | L S \rangle \end{aligned} \quad (4.8)$$

где приведенный матричный элемент определяется формулой

$$\begin{aligned} \langle L' S'; l_2 L_1 S_1 | d | L S \rangle = \delta_{SS_1} \sqrt{N[L, L_1, l_1, l_2]} \begin{pmatrix} L_1^{N-1} L' S', l_1 | l_1^N L S \end{pmatrix} \\ \times (-1)^{l_1 + l_2 + L_1 + L' + 1} \begin{Bmatrix} L & 1 & L_1 \\ l_2 & L' & l_1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \int_0^\infty P_{n_2 l_2}(r) P_{n_1 l_1}(r) r dr. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь $[L]=2L+1$, и $\begin{pmatrix} L_1^{N-1} L' S', l_1 | l_1^N L S \end{pmatrix}$ - генеалогические коэффициенты. Кулоновские матричные элементы выражаются аналогичным образом

$$\begin{aligned} & \langle L_1 S_1 M_L^1 M_S^1 | U | L_2 S_2 M_L^2 M_S^2 \rangle = \\ & \delta_{L_1 L_2} \delta_{S_1 S_2} \delta_{M_L^1 M_L^2} \delta_{M_S^1 M_S^2} \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где

$$\begin{aligned} & \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle = \sum_{l, L, S} N[l, L, L_1] (-1)^{l_1 + l_2 + L' + L''} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} L & l & L_1 \\ l_2 & L' & l_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & l & L_1 \\ l_3 & L'' & l_1 \end{matrix} \right\} (l_1^{N-1} L' S', l_1 \| l_1^N L S) (l_1^N L S \| l_1^{N-1} L'' S'', l_1 \| j) \\ & \times \left[\langle v_1 v_2 \| V_l \| v_3 v_1 \rangle \delta_{SS_1} - \frac{[L, S]}{[L', S']} \delta_{S' S''} \sum_{l'} (-1)^{l+l'} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l & l_2 \\ l_3 & l' & l_1 \end{matrix} \right\} \langle v_1 v_2 \| V_{l'} \| v_3 v_1 \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} & \langle v_1 v_2 \| V_l \| v_3 v_4 \rangle = \sqrt{[l_1, l_2, l_3, l_4]} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & 1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \int_0^\infty dr_2 \int_0^\infty dr_1 P_{v_4}(r_1) P_{v_3}(r_1) \frac{r_1^{l'}}{r_1^{l+1}} P_{v_2}(r_2) P_{v_1}(r_2), \end{aligned} \quad (4.12)$$

и $v_i \equiv n_i l_i$. В случае заполненной оболочки $L = S = 0$, $l = L_1$, и выражение (4.11) переходит в обычное выражение для кулоновского матричного элемента в атомах с заполненными оболочками. Важно отметить, что в полученном нами определении (4.11) имеется суммирование по термам основной конфигурации LS , а также по моменту l кулоновского взаимодействия, отсутствующие в атомах с заполненными оболочками.

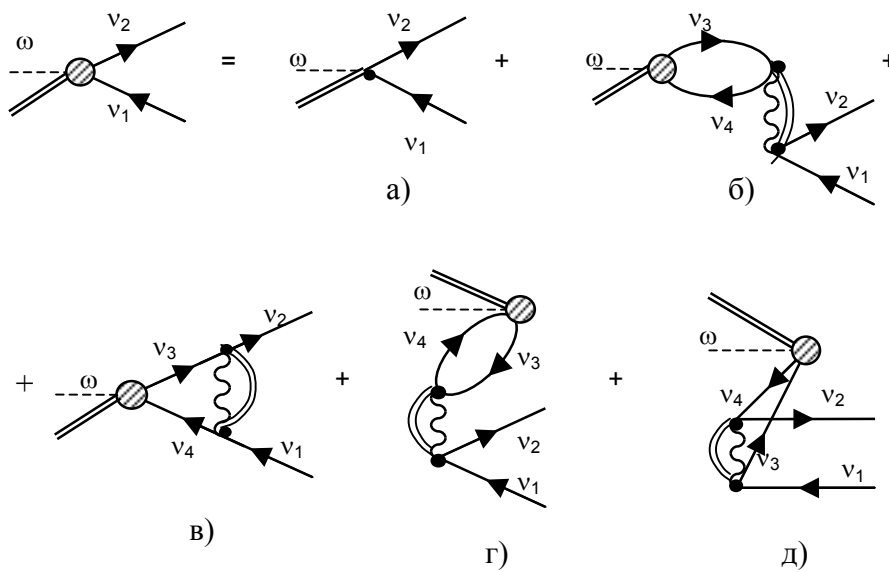
Уравнение ПСФО записывается по аналогии с (3.17) в следующем виде

$$\begin{aligned} & \langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| D(\omega) \| LS \rangle = \langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| d \| LS \rangle + \\ & \sum_{L'', S''} \sum_{v_3 > F} \left[\frac{\langle L' S', l_2 L_1 S_1 \| d \| LS \rangle \langle v_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| L'' S'', l_3 L_1 S_1; v_1 \rangle}{[L_1] (\omega - \varepsilon_3 + \varepsilon_1 + i\delta)} - \right. \\ & \left. \frac{\langle LS \| d \| L'' S'', l_3 L_1 S_1 \rangle \langle L'' S'', l_3 L_1 S_1; L' S', l_2 L_1 S_1 \| U \| v_1; v_1 \rangle}{[L_1] (\omega + \varepsilon_3 - \varepsilon_1)} \right] \end{aligned} \quad (4.13)$$

В случае атома с заполненными оболочками это уравнение совпадает с обычным уравнением ПСФО (3.17).

Графически уравнение (4.13) можно изобразить следующим образом. Вначале имелись атом в основном состоянии (который будем изображать двойной линией) и квант, изображаемый пунктирной линией. Каждая из этих подсистем характеризовалась определенным полным моментом и спином. После поглощения кванта атом перешел в возбужденное состояние, характеризуемое новыми значениями полного момента и спина, которые в дальнейшем сохраняются в силу замкнутости системы. Это возбужденное состояние представляет собой частично-дырочную пару,

которая изображается, как обычно, сплошными линиями. При взаимодействии частицы с дыркой эта пара схлопывается, возвращая атом в состояние с основной конфигурацией, характеризуемой квантовыми числами LS , с выделением виртуального кулоновского «кванта» с моментом l . Квантовые числа LS и l относятся теперь к частям полной системы и поэтому не являются сохраняющимися. По ним производится суммирование при условии, что полный момент и спин системы L_1S_1 сохраняются. Изображая кулоновский «квант», как и ранее, волнистой линией, мы приходим к графическому представлению уравнения (4.13), приведенному ниже в (4.14)



(4.14)

Для атома с заполненными оболочками все квантовые числа основного состояния равны нулю, поэтому нет необходимости изображать его графически. Опуская двойную линию, мы возвращаемся к обычным диаграммам. Суммирование по квантовым числам LS и l является основным отличием рассмотренного выше метода от метода, предложенного в работе [61].

Как и для атомов с заполненными оболочками, суммирование графиков «вперед по времени» при фиксированных значениях квантовых чисел дырки, которые содержат расходящиеся кулоновские матричные элементы, осуществляется путем переопределения волновых функций возбужденных состояний.

Изложенный выше метод был применен для расчета сечения фотоионизации наружной $3p^5$ оболочки атома хлора. Полное сечение ионизации приведено на рис. 4.32. Оно находится в сравнительно хорошем согласии с экспериментом [60],

выполненным через много лет после публикации расчета. Аналогичный расчет был выполнен также для $4d^{10}$ подоболочки атома I [62]. Хотя экспериментальных данных для атома иода нет, недавно было измерено сечение фотоионизации $4d^{10}$ подоболочки отрицательного иона иода. Влияние дополнительного электрона в Γ на $4d^{10}$ подоболочку не может быть существенным, поэтому на рис. 4.33 мы сравниваем результаты нашего расчета с экспериментальным сечением $4d^{10}$ подоболочки Γ [63]. И в этом случае согласие с экспериментом хорошее.

4.7 Электронные корреляции при высоких энергиях в рамках ПСФО.

Выражение для сечения фотоионизации электронов, движущихся в чистом кулоновском поле, впервые было получено более чем 70 лет тому назад [64]. Из общей формулы следовало, что для нерелятивистски высокой энергии $\omega \rightarrow \infty$ (т.е. $I \ll \omega \ll c^2$), сечение фотоионизации атомного электрона, находящегося в состоянии nl , $\sigma_{nl}(\omega)$, может быть записано как [65]

$$\sigma_{nl}(\omega) = \frac{C_{nl}}{\omega^{7/2+l}}. \quad (4.15)$$

Эта же зависимость получается из (4.1) если $\langle v |$ заменить плоской волной, а $|i\rangle$ состояние считать кулоновской функцией [ЛЛ]. Уравнение (4.15) широко использовалось для оценки вклада в сечение фотоионизации от области высоких энергий $\omega \rightarrow \infty$, так как считалось, что в этом случае одночастичный результат должен быть достаточно точным [66-69].

Отметим, что в рамках дипольного приближения сечение для отдельной оболочке $\sigma_{nl}(\omega)$ приближенно подчиняется правилу сумм Томаса-Райхе-Куна (4.2б) (см. к примеру [АМ, АМУ])

$$\sum_{n'l'} f_{nl \rightarrow n'l'} + \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_{nl}}^{\infty} \sigma_{nl}(\omega) d\omega \approx N_{nl}, \quad (4.16)$$

где f – силы осцилляторов дискретных переходов (4.2а), N_{nl} – число электронов в nl -оболочке. Сумма берется по всем дискретным переходам (включая переходы на лежащие ниже nl атомные уровни), а интеграл берется в области ω от потенциала ионизации nl оболочки до ∞ .

В разделах 4.1, 4.2 была продемонстрирована важная роль электронных корреляций в атомной фотоионизации, особенно в пороговых областях, приводящая к

гигантским резонансам, интерференционным максимумам и корреляционным минимумам (см. [АМ, АМУ]). Однако многочастичные эффекты, связанные с межэлектронным взаимодействием в сечениях фотоионизации при больших энергиях кванта $\omega \rightarrow \infty$ ранее не были рассмотрены [АЧ]. С качественной точки зрения, пренебрежение корреляциями при $\omega \rightarrow \infty$ есть следствие естественного предположения, что многочастичные корреляции становятся значительно менее важными, когда энергии фотона и фотоэлектрона растут, существенно превышая энергию межэлектронного взаимодействия.

Однако прямые расчеты в рамках ПСФО демонстрируют, что межэлектронное взаимодействие остается важным даже при высокой энергии [70-72]. Конкретно это было показано для сечений фотоионизации $2s$ и $2p$ оболочек Ne. Неожиданно, однако лишь на первый взгляд, оказалось, что взаимодействие $2s$ и $2p$ электронов заметно проявляется в полном сечении фотоионизации $2p$ оболочки и в угловом распределении фотоэлектронов вплоть до энергий порядка 1 keV .

Сильные эффекты межоболочечного взаимодействия в атомной фотоионизации известны уже давно [73], более тридцати лет, но обычно полагалось, что они имеют место в основном в пороговых областях, т.е. при небольшой энергии фотоэлектронов. Наиболее впечатляющим примером является сечение $5s^2$ подоболочки Xe, поведение которой в пороговой области драматически меняется благодаря взаимодействию с соседними $5p^6$ и $4d^{10}$ электронами, проявляясь в коллективизации $5s^2$ электронов, иллюстрируемой рис. 4.17. Однако в околороговой области эффект влияния $5s^2$ на фотоионизацию $5p^6$ и $4d^{10}$ оказался пренебрежимо малым.

В этом разделе, следуя работе [74], будет показано, что при $\omega \rightarrow \infty$ ситуация меняется на противоположную, а именно, обнаруживается сильное влияние s -электронов на сечение фотоионизации подоболочек с $l \neq 0$. Оно возникает вследствие двух факторов: во-первых, в одночастичном приближении сечение фотоионизации $\sigma_{ns}(\omega)$ падает с ростом ω медленнее, чем $\sigma_{nl}(\omega)$ для $l \neq 0$; во-вторых, амплитуда межоболочечного взаимодействия, представляющая квазиупругое рассеяние s -вакансии с переходом в близкую по энергии вакансию с $l \neq 0$, является почти независимой от ω при высоких энергиях фотона ω .

Рассмотрим теперь процесс фотоионизации при высоких энергиях фотонов ω . Будем считать атомные электроны нерелятивистскими ($\omega \ll c^2$) при $\omega \gg I_{nl}$.

Последнее неравенство означает, что энергия фотона приблизительно равна энергии фотоэлектрона, $\omega \approx \varepsilon$. Так как энергия покоя электрона равна 511 keV , энергии фотона ограничены условием $\omega \leq 50 \text{ keV}$, что в действительности совсем не является ограничением с точки зрения атомной физики: 50 keV достаточно близко к асимптотическому пределу для большинства оболочек большинства атомов системы элементов Менделеева. Поэтому поведение сечений фотоионизации оболочек при высокой энергии представляет собой не только чисто теоретический, но и практический интерес, поскольку оно описывает убывание полных сечений и может быть проверено на эксперименте. Поведение $\sigma_{nl}(\omega)$ важно и в связи с расчетом атомных и молекулярных характеристик, использующих правила сумм [75], что требует знания распределения сил осцилляторов и сечений фотоионизации от наименьших возбуждений до бесконечной энергии. Действительно, недавние расчеты [76] правила сумм в He показали, что $\approx 40\%$ от одного из правил сумм появляется за счет области $\omega > 8 \text{ keV}$, и что знание асимптотической формы сечения требуется для получения этого вклада.

Диаграмма (3.19а) представляет амплитуду фотоионизации в низшем порядке $d_{iv}(\omega)$, а поправки первого порядка, сумму которых обозначим как $\Delta D_{iv}^{(2)}(\omega)$, представлены диаграммами (2.66) и (2.67). Последние совпадают с (3.19б-д), если в них заштрихованный блок точной амплитуды фотопоглощения заменить точкой – его одноэлектронным значением. При $\omega \rightarrow \infty$ можно заведомо ограничиться лишь диаграммами ”вперед во времени“ (3.19б.в). Для удобства повторим соответствующие диаграммы здесь

$$\text{a)} + \text{б)} + \text{в)} \quad (4.17)$$

Аналитически матричные элементы даются уравнением

$$d_{iv}(\omega) \equiv \langle v | \vec{e} \vec{d} | i \rangle, \quad (4.18)$$

для диаграммы (4.17а), и выражением

$$\Delta D_{iv}^{(2)}(\omega) = \sum_{j \leq F, v' > F} \frac{\langle v' | \vec{e} \vec{d} | i \rangle \left[\langle v j | \hat{V} | i v' \rangle - \langle v j | \hat{V} | v' i \rangle \right]}{\varepsilon_j - \varepsilon_{v'} + \omega + i\delta} \Bigg|_{\delta \rightarrow 0} \quad (4.19)$$

где первый и второй члены в квадратных скобках соответствуют диаграммам (4.17б) и (4.17в) в первом порядке по межэлектронному взаимодействию V . Обозначения здесь такие же, как в (3.17). Энергетический знаменатель содержит ε_j и $\varepsilon_{\nu'}$, которые являются хартри-фоковскими энергиями состояний j и ν' . Уравнение (4.19) получается из (3.17), если справа в (3.17) под знаком суммы ограничиться низшим приближением, заменив амплитуду $\langle \nu_3 | \hat{D}(\omega) | \nu_4 \rangle$ на $\langle \nu' | \hat{d} | j \rangle$.

Рассмотрим теперь высокоэнергетический (но нерелятивистский) предел $\omega \rightarrow \infty$ амплитуды фотоионизации. В этом пределе волновая функция вылетающего электрона и электрона в виртуальных высокоэнергетических состояниях может быть взята в виде плоской волны. Для низкоэнергетических промежуточных состояний можно также использовать плоские волны, поскольку вклад этих состояний очень мал при больших энергиях ω из-за большой величины энергетического знаменателя. Заметим, что в пределе $\omega \rightarrow \infty$ плоские волны дают правильный результат для сечений фотоионизации ns состояний. Для состояний nl с $l \neq 0$ они дают правильную энергетическую зависимость, но коэффициент C_{nl} меняется при учете отличия волновой функции фотоэлектрона от плоской волны [77]. Однако так как нас интересует только асимптотическое поведение, такое приближение является оправданным.

Покажем, что амплитуда фотоионизации $i = nl$ электронов при $l \neq 0$ изменяется с учетом влияния ns амплитуды особенно сильно при $\omega \rightarrow \infty$. Если дипольный оператор \hat{d} берется в форме скорости, $\hat{d} = i\vec{e}\vec{\nabla}$, имеем для высокоэнергетической одночастичной амплитуды фотоионизации для np -электронов [АМУ, 74]

$$d_{np \rightarrow \varepsilon \vec{k}} = (\vec{e} \vec{k}) \tilde{\varphi}_{np}(\vec{k}) = (\vec{e} \vec{k}) \frac{4\pi Z}{k^4} \hat{k} \nabla \varphi_{np}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=0} \quad (4.20)$$

где \vec{e} – вектор поляризации фотона, $\varepsilon = k^2/2$, \vec{k} – единичный вектор в направлении волнового вектора фотона \vec{k} , Z – заряд ядра, $\varphi_{np}(\vec{r})$ есть одночастичная волновая функция начального состояния ионизируемого электрона, $i = np$, а $\tilde{\varphi}_{np}(\vec{k})$ есть Фурье-образ функции $\varphi_{np}(\vec{r})$. В уравнении (4.20) явно учтено, что плоские волны нормированы на единицу. Поэтому в выражении для сечения, где квадрат модуля матричного элемента умножается на плотность состояний, $\sim 1/k$, вместе с обычным

коэффициентом – энергией фотона ω . Это приводит к зависимости сечения от ω как $\sim \omega/k^{11}$, которое в пределе $\omega \rightarrow \infty$ зависит от энергии фотона как $\sim 1/\omega^{9/2}$.

Легко можно показать, что вклад (4.17б) в $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ падает с увеличением k гораздо быстрее, чем низший порядок $d_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}$, определяемый формулой (4.20). Это есть прямое следствие того очевидного факта, что для дальнодействующего и относительно слабого межэлектронного кулоновского взаимодействия трудно передать большую энергию ω . Математически это проявляется при высокой энергии ω в малом значении матричного элемента $\langle vj | \hat{V} | iv' \rangle$, входящего в уравнение (4.19).

Ситуация для вклада (4.17в) качественно другая, так как этот матричный элемент не требует большой передачи энергии через кулоновское взаимодействие, или, математически, матричный элемент $\langle vj | \hat{V} | v'i \rangle$ может быть большим даже при $\omega \rightarrow \infty$. В результате, оставляя в выражении для $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ только один член в сумме по j ($j = n's$) и разбивая ее на реальную и мнимую части, получаем

$$\Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) = Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) + i Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega), \quad (4.21)$$

где

$$Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) = P \int (\vec{e} \vec{k}) \frac{\tilde{\Phi}_{n's}(\vec{k})}{k^2 - k'^2} \frac{4\pi}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \langle n's | exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}] | np \rangle \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \quad (4.22)$$

$$Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) = \int (\vec{e} \vec{k}) \tilde{\Phi}_{n's}(\vec{k}) \frac{4\pi}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \langle n's | exp[i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}] | np \rangle \delta(k^2 - k'^2) \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3}, \quad (4.23)$$

и P обозначает главное значение интеграла.

Чтобы оценить вклады выражений (4.22) и (4.23), нужно иметь в виду, что Фурье-образы одноэлектронных волновых функций быстро уменьшаются, по крайней мере, как $1/k^4$, с увеличением k . Это позволяет нам определить значения k' , которые дают максимальный вклад в уравнение (4.22). Легко показать, что малые значения $k' \leq \alpha$, где α – средний момент атомного электрона, не вносят существенного вклада. Наиболее важные значения - это $k \sim k'$, для которых $|\vec{k} - \vec{k}'| \sim \alpha$. Тогда, если $|\vec{k} - \vec{k}'| \sim \alpha \ll k$, уравнение (4.22) может быть разложено по обратным степеням k , с сохранением членов только низшего порядка по $1/k$. В результате для $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$ получаем следующее выражение

$$Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) \sim (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\Phi}_{n's}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k} \int_0^\infty \frac{dq}{q} < n's || j_l(qr) || np >, \quad (4.24)$$

где $< n's || j_l(qr) || np >$ есть приведенный матричный элемент от сферической функции Бесселя $j_l(qr)$ с $q = |\vec{k} - \vec{k}'|$. В уравнении (4.24) интеграл по q не зависит от k , и $\tilde{\Phi}_{n's}(\vec{k})/k$ имеет тот же порядок по степени $1/k$, что и $\tilde{\Phi}_{np}(\vec{k})$. Поэтому член $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$ того же порядка по обратным степеням k , что и амплитуда низшего порядка $d_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}$ в уравнении (4.20). Это ведет к неисчезающей поправке к одночастичной амплитуде в пределе $\omega \rightarrow \infty$ для амплитуды фотоионизации p – состояния.

Вклад $Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$ на степень $1/k$ меньше. Действительно, используя то же разложение по степеням $1/k$, что и при оценке $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$, приведшее к (4.24), получаем

$$Im \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega) \sim (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\Phi}_{n's}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k^2} \int_0^\infty dq < n's || j_l(qr) || np >. \quad (4.25)$$

Сравнение уравнений (4.24) и (4.25) подтверждает приведенное выше утверждение о том, что для p – электронов основная поправка к дипольной амплитуде при $\omega \rightarrow \infty$ есть реальная часть полного вклада поправок второго порядка, обусловленных электронными корреляциями $Re \Delta D_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}}^{(2)}(\omega)$.

Известно, что для фотоионизации $i = nl$ электронов с $l > 1$, нерелятивистская одночастичная амплитуда при $\omega \rightarrow \infty$ ведет себя как [78,79]:

$$d_{np \rightarrow \epsilon \vec{k}} = (\vec{\epsilon} \vec{k}) \frac{1}{k^{3+l}} \quad (4.26)$$

Вклад $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ как функции k может быть оценен способом, подобным применённому выше при рассмотрении фотоионизации np – уровней, что приводит к соотношению

$$\Delta D_{if}^{(2)}(\omega) \approx (\vec{\epsilon} \vec{k}) \left[\tilde{\Phi}_{np}(\vec{k}) \right] \frac{1}{k} a_{n's, nl} i^{(l-1)}, \quad (4.27)$$

где $a_{n's, nl}$ не зависит от k . Заметим, что основной член в разложении по степеням $1/k$ является или реальным, или мнимым, в зависимости от l . Коэффициент $a_{n's, nl}$ определяется соотношением

$$a_{n's, nl} \approx \int_0^\infty \frac{dq}{q} < n's \parallel j_l(qr) \parallel np > . \quad (4.28)$$

Таким образом, при фотоионизации nl –состояния с $l = 2$ вклад $\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)$ начинает доминировать над вкладом низшего порядка, $d_{np \rightarrow \epsilon \bar{k}}$, при достаточно больших энергиях ω . Поэтому, при $\omega \rightarrow \infty$ сечение оболочек с $l \geq 2$ просто пропорционально $|\Delta D_{if}^{(2)}(\omega)|^2$. Это означает, что сечение для $l \geq 2$ убывает с ростом ω как $1/\omega^{9/2}$, а не как $1/\omega^{7/2+l}$, что должно быть в одночастичном приближении.

Из уравнения (4.27) для сечения фотоионизации оболочек с $l > 1$ получается следующее выражение

$$\sigma_{nl}(\omega) = \sum_{n' < F} \sigma_{ns}(\omega) \frac{1}{\omega} g_{n's, nl}, \quad (4.29)$$

где $g_{n's, nl} = a_{n's, nl}^2$ и суммирование по $n' < F$ включает вклады всех занятых $n's$ оболочек.

Остановимся на физической интерпретации полученных результатов. Качественно амплитуда, представленная диаграммой (4.17в), описывает двухступенчатый процесс. Первый шаг есть поглощение фотона с энергией, переданной фотоэлектрону v' , с созданием вакансии j . Затем появляющийся фотоэлектрон участвует в процессе квазиупругого рассеяния, в результате которого фотоэлектрон из v' переходит в состояние v , и вакансия j - в состояние i . Поэтому вклад процесса, изображенного соотношением (4.17б), в фотоионизацию подоболочки i может быть представлен как произведение сечения фотоионизации подоболочки j на вероятность квазиупругого рассеяния, сопровождающегося переходом вакансии j в i , в согласии с описанным уравнением (4.29) для случая $i = nl$ и $j = n's$.

Интересно выяснить относительный вклад различных промежуточных $n's$ состояний. Ответ становится ясным из уравнений (4.28) и (4.29), из которых видно, что наибольший вклад возникает там, где nl и $n's$ состояния имеют большое перекрытие. Так как радиальная часть волновой функции определяется в основном главным квантовым числом, то наибольший вклад получаем для состояний с одинаковыми главными квантовыми числами $n = n'$. Это было ясно показано в численных расчётах для случая неона [70], где $2p$ сечение оказывается под сильным воздействием $2s$ электронов при энергиях $\omega > 1\text{Kev}$, но не $1s$ электронов.

Нужно подчеркнуть, однако, что амплитуды фотоионизации, изображенные в виде диаграмм (4.17), не являются единственными, дающими вклад $\sim 1/\omega^{9/2}$ в пределе больших энергий $\omega \rightarrow \infty$ для оболочек с $l \neq 0$. Сюда входят и сателлитные переходы, в которых один (или более) электронов возбуждаются одновременно с ионизацией. Их вклад такой же, как процессов, изображённых на диаграммах (4.17а) и (4.17б), хотя с существенно меньшей амплитудой, что обычно для сателлитных переходов. Аналогично, амплитуды более высокого порядка, которые включают создание электрон-дырочной пары, связанной кулоновским взаимодействием с вакансиями i и j (4.17в), могут вносить вклад, по зависимости от ω подобный диаграмме (4.17в), хотя опять гораздо меньший по величине. Все другие вклады в амплитуды перехода убывают гораздо быстрее, чем $\sim 1/\omega^{9/2}$.

Отметим также, что качественное изменение нерелятивистских амплитуд фотоионизации при $\omega \rightarrow \infty$ не только влияет на парциальные сечения фотоионизации, но также на любые зависящие от дипольных (да и квадрупольных) амплитуд характеристики процессов фотоионизации. Это включает дифференциальные сечения, т.е. угловую анизотропию и параметры спиновой поляризации фотоэлектронов, которые будут обсуждаться в Главе 5.

Таким образом, показано, что благодаря связи nl ($l \neq 0$) и $n's$ электронов, в нерелятивистском приближении сечение фотоионизации при $\omega \rightarrow \infty$ любой подоболочки атома или иона с $l \neq 0$ уменьшается как $1/\omega^{9/2}$ вместо $1/\omega^{7/2+l}$, что является характерной зависимостью в одночастичной картине. Этот эффект является наиболее значительным для $n = n'$, благодаря сильному перекрытию соответствующих волновых функций. Отметим также, что если начальное состояние атома «приготовить» таким необычным способом, что s -электроны в нём не присутствовали бы, описанный эффект не будет иметь места в виде, описанном выше. Однако межэлектронное взаимодействие в пределе $\omega \rightarrow \infty$ всё же проявилось бы. Согласно приведенному выше анализу, если $l > 0$ есть наименьший орбитальный угловой момент любой подоболочки атома, сечение $\sigma_{nl}(\omega)$ будет убывать как $1/\omega^{7/2+l}$, тогда как для всех подоболочек с более высоким угловым моментом сечения при $\omega \rightarrow \infty$ должно убывать как $1/\omega^{9/2+l}$.

Поскольку мы рассматриваем область $\omega \rightarrow \infty$, хотя и имеем в виду, что $I \ll \omega \ll c^2$, целесообразно оценить и роль релятивистских эффектов.

Оценим вклад поправок, возникающих при выходе за пределы нерелятивистского (без учёта запаздывания) дипольного приближения. Для атомов с небольшим и промежуточным зарядом ядра Z , ($Z\alpha < 1$) главная не исчезающая релятивистская поправка для фотоионизации nd электронов, например, дается следующим выражением

$$\Delta\sigma_{nd}^R(\omega) \approx \sigma_{nd} \frac{\omega}{c^2}, \quad (4.30)$$

где $\sigma_{nd}(\omega)$ есть сечение фотоионизации nd – электронов в дипольном приближении. Однако, как видно из уравнения (4.29), поправка, вызванная межэлектронным взаимодействием, определяется соотношением

$$\Delta\sigma_{nd}^{IE}(\omega) \approx \sigma_{nd} \frac{\omega}{V_{ns,nd}}, \quad (4.31)$$

где $V_{ns,nd}$ есть матричный элемент взаимодействия между ns и nd –электронами. Сравнивая выражения (4.30) и (4.22), видим, что, так как $V_{ns,nd}$ порядка (или меньше) энергии связи ns электрона, то $\Delta\sigma_{nd}^{IE}(\omega) \gg \Delta\sigma_{nd}^R(\omega)$, если $\omega \ll c^2$. Поэтому ожидается, что нерелятивистское асимптотическое поведение будет доминировать по крайней мере до $\omega \leq 50 \text{ keV}$ для низких и промежуточных значений Z . Однако, переходя к полностью релятивистскому случаю, с учётом полного мультипольного разложения, которое соответствует более высокой энергии $\omega \geq c^2$, в пределе все сечения убывают как $1/\omega$ [БЛП], так что эффекты, описанные здесь для дипольного приближения с учётом запаздывания, в этом случае не возникают.

Представленные в этом разделе результаты изменяют давно установившиеся представления об асимптотическом поведении сечений фотоионизации [65,67], и описанные многочастичные поправки имеют практическое значение в атомных и молекулярных расчетах [76].

4.8 Корреляции при высоких энергиях вне ПСФО

Приведенные выше в этой Главе конкретные примеры демонстрировали большую роль многоэлектронных корреляций при сравнительно малых энергиях фотоэлектрона, меньших или порядка потенциала ионизации $\varepsilon \leq I$. В разделе 4.7, следуя работе [74], было показано, что корреляции в рамках ПСФО существенны и при $\varepsilon \gg I$. В этом разделе обсуждаются корреляционные эффекты, которые ведут к более медленному

убыванию сечения с ростом частоты, а именно к такому, которое совпадает с поведением сечения s - электрона, имеющего асимптотику $\sigma(\omega) \sim 1/\omega^{7/2}$.

Чтобы продемонстрировать физическую причину подобного результата, предположим [80,81], что в атоме после удаления одного электрона могут существовать два состояния, простое (s) с волновой функцией $\phi_s(r)$ (т.е. состояние с одной вакансией), и сложное (c) с волновой функцией $\phi_c(r)$. Последнее, в дополнение к вакансии, включает, по крайней мере, еще одну электрон - дырочную пару. Взаимодействие между состояниями s и c определяется матричным элементом V_{sc} . Совершенно естественно предположить, что, тогда как сечение фотоионизации s -состояния $\sigma_s^{(0)}(\omega)$ не равно нулю, прямая фотоионизация состояния c невозможна. В результате учета взаимодействия между s и c состояниями возникают новые состояния

$$\psi_s(r) = F_s^{1/2} \phi_s(r) + (1 - F_s)^{1/2} \phi_c(r), \quad (4.32)$$

$$\psi_c(r) = -(1 - F_s)^{1/2} \phi_s(r) + F_s^{1/2} \phi_c(r). \quad (4.33)$$

Здесь F_s характеризует примесь c к s состояниям и называется *спектроскопическим фактором*. Если взаимодействие V_{sc} мало по сравнению с разностью энергий $\Delta \epsilon_{sc} \equiv |\epsilon_s - \epsilon_c|$, тогда

$$F_s \rightarrow \frac{V_{sc}}{\Delta \epsilon_{sc}} \quad (4.34)$$

При достаточно высоких энергиях фотона ω сечения фотоионизации состояний s и c равны, соответственно,

$$\begin{aligned} \sigma_s^{(\omega)} &= F_s \sigma_s^{(0)}(\omega) \\ \sigma_c(\omega) &= (1 - F_s) \sigma_s^{(0)}(\omega) \end{aligned} \quad (4.35)$$

Это ведет к предсказанию, что при достаточно высоких энергиях ω отношение

$$\sigma_c(\omega) / \sigma_s(\omega) = (1 - F_s) / F_s \quad (4.36)$$

не зависит от ω .

Первый пример сложного уровня - это «две вакансии - один возбужденный электрон», которые связаны через кулоновское взаимодействие с s -вакансией. Конкретно, в качестве такого уровня выберем $3p^{-2}3d$ возбуждение атома Ag. Благодаря взаимодействию с дырочным состоянием $3s^{-1}$, имеем для сечения ионизации этого уровня следующее соотношение

$$\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega) = \sigma_{3p^{-1}}(\omega) \frac{(V_{3s^{-1},3p^{-2}3d})^2}{(\epsilon_{3p^{-2}3d} - \epsilon_{3s^{-1}})^2}, \quad (4.37)$$

где $V_{3s^{-1},3p^{-2}3d} \equiv \langle 3s\ 3d | \hat{V} | 3p\ 3p \rangle$ - матричный элемент кулоновского межэлектронного взаимодействия. Заметим, что только двухдырочное состояние $3p^{-2}$ с полным спином $S=1$ может дать вклад в эту примесь. Если отношение $(V/\Delta\epsilon)$ не мало, выражение (4.37) переходит в соотношение, которое следует из (4.36):

$$\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega) = \sigma_{3s^{-1}}(\omega)(1 - F_{3s})/F_{3s} \quad (4.38)$$

где F_{3s} есть спектроскопический фактор $3s$ вакансии.

Обусловленное тем же самым механизмом наблюдаемое сечение фотоионизации $3s^{-1}$ уменьшается в число раз, равное $F_{3s^{-1}}$ [81]. Это поведение иллюстрируется результатами конкретных вычислений $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$ в Ag [82] и его сравнением с экспериментом (см. рис. 4.34). Видно, что, действительно, экспериментальное сечение $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$ при высоких ω заметно меньше, чем его величина в приближении ПСФО, которая включает взаимодействие между $3s^{-1}$ и $3p^{-1}$ состояниями и является его лучшим теоретическим значением. Вычисление значения F_{3s} дают величину $F_{3s} \equiv 0.79$ [81], а это ведет к относительно хорошему согласию $\sigma_{3s^{-1}}(\omega) = \sigma_{3s^{-1}}^{RPAE}(\omega) \times F_{3s}$ с экспериментальным сечением $\sigma_{3s^{-1}}(\omega)$.

В результате учета обсуждаемой выше примеси сечение $3p^{-2}3d$ возбуждения ведет себя при высоких ω как $\sigma_{ns}(\omega) \sim 1/\omega^{7/2}$. Что касается $3p^{-1}$ сечения ионизации, оно убывает как $1/\omega^{9/2}$ даже с учетом межэлектронных корреляций, что было показано в разделе 4.6. Итак, мы видим, что отношение $\sigma_{3p^{-2}3d}(\omega)/\omega_{3p^{-1}}(\omega)$ пропорционально энергии фотона ω при $\omega \rightarrow \infty$.

Очевидно, что выражения (4.37) и (4.38) являются очень общими и верны в любом случае, если $3p^{-2}3d$ или некоторые другие состояния связаны с ns^{-1} . Множитель ω при $\omega \gg I$ может компенсировать отношение $(V/\Delta\epsilon)^2$, даже если оно очень мало. Таким образом, в области высоких ω даже малая примесь s^{-1} состояний существенно увеличивает сечения состояний $3p^{-2}3d$ при $\omega \rightarrow \infty$.

Другие состояния, как, например, двухдырочное nd^{-2} с дискретно возбужденным электроном, также могут быть смешаны с s^{-1} - состоянием. Если пренебречь влиянием s -вакансии на d -вакансию, то сечение возбуждения последней убывает с ростом ω как $1/\omega^{11/2}$, в то время как сечение ионизации $nd^{-2} n'l(1S)$ состояний убывает согласно разделу 4.7 гораздо медленнее, а именно, как $1/\omega^{7/2}$. Если мы учтем взаимодействие между nd^{-1} и $n's^{-1}$, оно меняет асимптотическое поведение сечения фотоионизации nd^{-1} от $1/\omega^{11/2}$ до $1/\omega^{9/2}$. Но даже в этом последнем случае, сечение ионизации $nd^{-2} n'l(1S)$ больше, чем сечение nd^{-1} на множитель ω .

Описанная выше связь между «простым» и «сложным» состояниями оказывает очень сильное влияние на двухэлектронное сечение фотоионизации. Действительно, почти общей точкой зрения является положение, что при $\omega \rightarrow \infty$ отношение двукратного сечения фотоионизации к однократному, $\sigma^{++}(\omega)/\sigma^{+}(\omega)$ достигает независимых от ω значений и в нерелятивистском дипольном [см. например, АМ, АМУ], и в релятивистском приближениях [83], которое включает в последнем случае доминирующий вклад так называемого *квази-свободного* механизма [84]. Оказалось, что эти отношения различны в нерелятивистском и релятивистском случаях. Например, для Не соответствующие значения есть (см. к примеру, [85,86]).

$$R_{nonrel} = 0.0164 \text{ и } R_{rel} = 0.0096. \quad (4.39)$$

Мы знаем, что этот же подход верен для гелиеподобных ионов, а для заряда ядра $Z \gg 2$ уменьшение этого отношения R есть $\sim 1/Z^2$ [АМУ]. Эти результаты, однако, верны только тогда, когда в ионизованной мишени имеются лишь электроны s оболочек.

В более сложных случаях ситуация качественно другая. Действительно, рассмотрим одновременное удаление, например, двух атомных электронов из $4d$ оболочки в Хе. Благодаря связи состояния $4d^{-2} \epsilon s'(\epsilon g)$ с $4s^{-1}$ через матричный элемент кулоновского взаимодействия $\langle 4d 4d | \hat{V} | 4s \epsilon s(g) \rangle$, сечение $\sigma^{++}(\omega)$ приобретает член, пропорциональный $\sigma_{4s}^{+}(\omega) \sim \omega^{-7/2}$. Сечение одноэлектронной ионизации $\sigma_{4d}^{+}(\omega)$ убывает, как было получено в разделе 4.7, как $\omega^{-9/2}$. Таким образом, отношение сечений оказывается не постоянным, а растущим с ростом ω :

$$R_{4d}(\omega) \equiv \sigma_{4d}^{++}(\omega) / \sigma_{4d}^{+}(\omega) \sim \omega \quad (4.40)$$

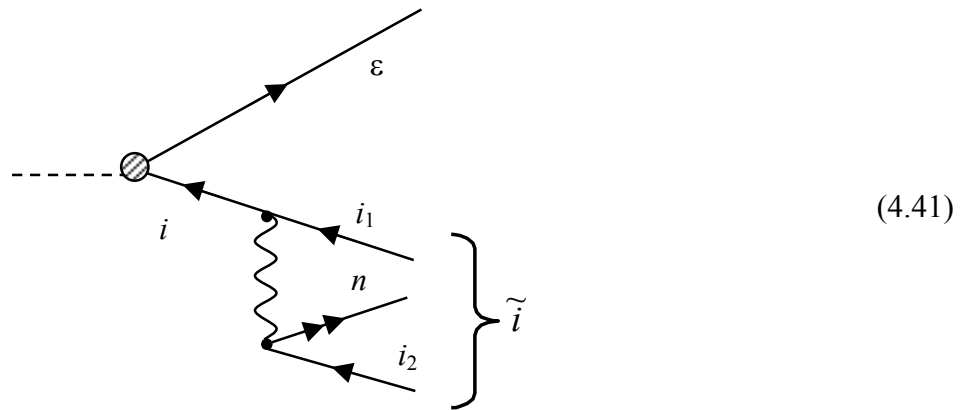
На основе представленных выше соображений можно сделать вывод, что примесь состояния s -электрона к более сложным может качественно изменить сечение фотоионизации при больших ω .

Для изолированных атомов состояния с одной дыркой имеют определенные угловые моменты. Однако в молекулах потенциал не является сферически симметричным. Поэтому в этих объектах атомные d -электроны, например, приобретают примесь s -состояния. В результате можно предсказать, что сечение фотоионизации при высоких ω ведет себя как $\omega^{-7/2}$ вместо $\omega^{-9/2}$.

4.9 Многоэлектронные эффекты в конечном состоянии

В этом параграфе мы остановимся на трех типах эффектов, возникающих вследствие взаимодействия электрона и вакансии, образующихся при поглощении фотона, с другими электронами атома.

Рассмотрим вначале так называемые “тенивые уровни”. Пусть вакансия i , образующаяся после поглощения фотона, сильно взаимодействует с более сложным состоянием \tilde{i} , к примеру, представляющим собой возбуждение “две дырки - электрон”, $\tilde{i} = i_1 i_2 n$. Этот пример уже рассмотрен в Разделе 4.8. Соответствующая диаграмма, описывающая амплитуды в низшем порядке по взаимодействию i и \tilde{i} , имеет следующий вид:



Видно, что корреляционная добавка в амплитуде $\langle \epsilon | D(\omega) | i \rangle$ от ω не зависит. Поскольку непосредственное взаимодействие фотона с состоянием \tilde{i} невозможно ввиду его сложной структуры, сечение фотоионизации с образованием состояния \tilde{i} , $\sigma_{\tilde{i}}(\omega)$, оказывается, согласно (4.35), просто пропорциональным $\sigma_i(\omega)$. Уровень \tilde{i} получил название “тени” уровня i или “теневого уровня” [80]. Если взаимодействие

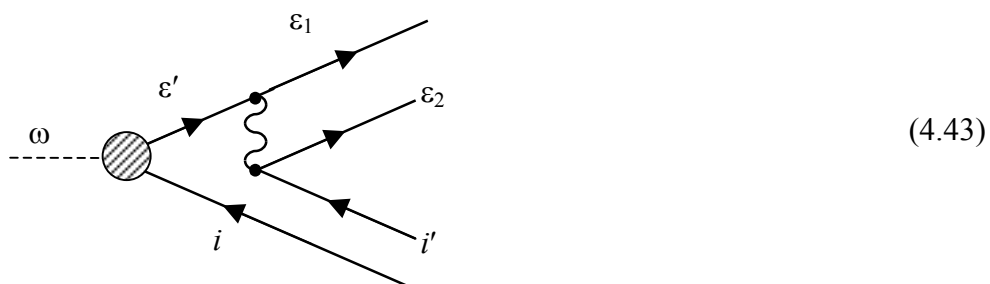
между “основным” уровнем и его “тенью” достаточно сильно, то его следует учесть, выходя за рамки низшего приближения теории возмущений (4.41). Соответствующий метод был развит в работе [81].

Наличие “теневого” уровня существенно сказывается и на “основном”, сечение фотоионизации которого определяется соотношением:

$$\sigma_i(\omega) \approx F_i \sigma_i^{ПСФО}(\omega) \quad (4.42)$$

Как отмечается в [80,81], формула (4.42) аккуратна при энергиях ω вдали от порогов ионизации. Хорошим примером ситуации с наличием «теневого уровня» служит $5s$ подоболочка Хе. Там имеется сильное взаимодействие $5s^{-1}$ с $5p^{-2}5d$. Фактор F_i для $5s$ оболочки Хе оказался весьма мал, именно $F_{5s} \approx 0.34$. Умножение сечения $\sigma_{5s}^{ПСФО}$ на спектроскопический фактор при $\omega > 3\div 4 Ry$ приводит к значительному уменьшению рассчитанного сечения и обеспечивает согласие с экспериментальными данными, как это представлено на рис.4.17.

Теперь рассмотрим роль механизма рассеяния фотоэлектрона на остальных электронах. На языке диаграмм обсуждаемый эффект изображается в простейшем виде следующим образом:



Физически диаграмма (4.43) описывает процесс, в котором сначала создается вакансия i и фотоэлектрон ϵ' . Этот процесс описывается в рамках ПСФО. Затем фотоэлектрон неупруго рассеивается, удаляя или возбуждая другой атомный электрон, то есть переходит из состояния ϵ' в состояние ϵ_1 и порождает состояние электрон - дырка $\epsilon_2 i'$. Диаграмма (4.43) учитывает межэлектронное взаимодействие в низшем порядке теории возмущений, что может оказаться недостаточным. Процесс неупругого рассеяния фотоэлектрона был назван “выбиванием сходу”. Он был впервые предложен и описан в работах [87,88]. “Выбивание сходу” приводит к уменьшению энергии фотоэлектрона и таким образом к уменьшению наблюдаемого методом фотоэлектронной спектроскопии

сечения фотоионизации определенной оболочки. Само по себе “выбивание сходу” увеличивает число удаляемых из атома электронов. Соответствующее сечение получается подстановкой амплитуды (4.43) в формулу (4.1). Если рассматривается достаточно глубокая оболочка i , выражение для сечения образования одного фотоэлектрона и вакансии $i - \sigma_i^{(+)}(\omega)$ упрощается и приобретает вид [87,88]:

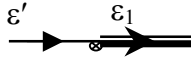
$$\sigma_i^{(+)}(\omega) = \sigma_i(\omega) \exp[-2 \operatorname{Im} \delta(\epsilon)] \quad (4.44)$$

где $\sigma_i(\omega)$ есть либо полное экспериментальное сечение фотопоглощения, либо сечение образования вакансии i , рассчитанное в рамках ПСФО или ОПСФО (см. Раздел 3.3). Величина $\operatorname{Im} \delta(\epsilon)$ есть мнимая часть фазы упругого рассеяния фотоэлектрона с энергией ϵ , описывающая вероятность его неупругого рассеяния.

Вероятность “выбивания сходу” весьма значительна, что иллюстрируется примером $4d^{10}$ оболочки Хе. Результаты расчета [87,88] находятся, как видно из рис.4.35, в замечательном согласии с данными опыта [89]. Корреляционная поправка (4.43) существенно изменяет не только сечение ионизации, но и угловое и спиновое распределение фотоэлектронов.

Если энергия фотона немного превосходит порог ионизации оболочки, вакансия в которой распадается безрадиационно, т.е. за счет эффекта Оже, то происходит существенное перераспределение энергий “медленного” фотоэлектрона и “быстрого” Оже-электрона. Это происходит вследствие взаимодействия фотоэлектрона с новым остовом, возникающим вследствие Оже-распада первоначальной вакансии, что на языке диаграмм представляется следующим образом:

$$\begin{aligned} & \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \dots \\ & = \text{Diagram 3} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Здесь  есть интеграл перекрытия $\langle \epsilon' | \tilde{\epsilon}_1 \rangle$ волновых функций фотоэлектрона с энергиями ϵ' и $\tilde{\epsilon}_1$ в поле вакансий j и $i_1 i_2$, соответственно. При этом “быстрый” электрон увеличивает свою скорость v , а “медленный” уменьшает, и сдвиг их энергий $\Delta \epsilon$ одинаков по абсолютной величине и равен

$$\epsilon \sim \Gamma / v_M \quad (4.46)$$

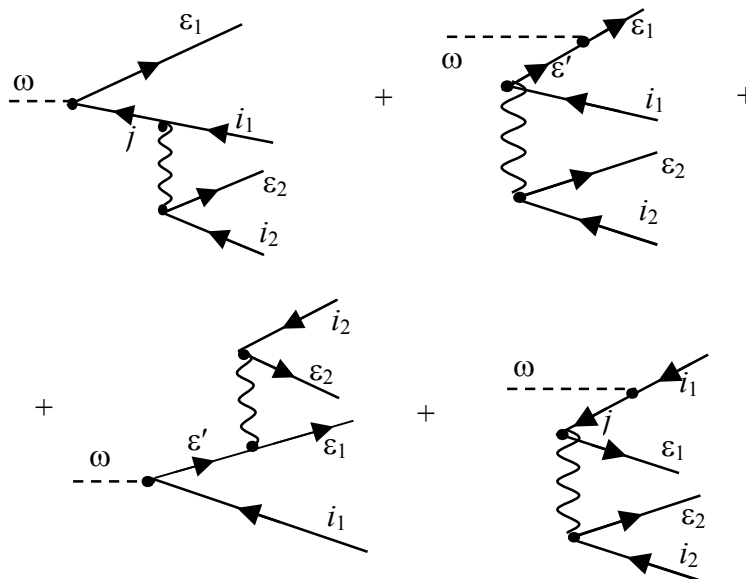
Все это явление в целом есть многоэлектронный эффект, называемый Взаимодействием После Столкновения (ВПС) (см. подробнее в разделе 6.5).

Изменение энергии медленного фотоэлектрона может быть столь велико, что он не покинет атом, а окажется захваченным на дискретный высоко лежащий уровень в поле иона с двумя вакансиями, образовавшимися после Оже - распада. Этот эффект был впервые описан в [90]. Ряд существенных проблем ВПС рассмотрен в обзоре [91].

4.10 Двухэлектронные фотоионизация и рекомбинация

Существенными чисто корреляционными эффектами являются процессы двухэлектронной фотоионизации, т.е. выбивания двух электронов одним фотоном, и двухэлектронной рекомбинации - одновременного захвата ионом-мишенью двух электронов с испусканием одного фотона. Оба процесса возможны только благодаря наличию непосредственного межэлектронного взаимодействия.

Начнем с двухэлектронной фотоионизации. Простейшие диаграммы, описывающие этот процесс, имеют следующий вид:



$$(4.47)$$

Поправки более высоких порядков включают замену оператора \hat{d} на $\hat{D}(\omega)$ в ПСФО или ОПСФО (см. Раздел 3.2), учет взаимодействия дырок i_1 и i_2 , что в какой-то мере принимается во внимание заменой потенциала ионизации, равного сумме потенциалов ионизации электронов i_1 и i_2 ($I_{i_1} + I_{i_2}$) на его точное значение $I_{i_1 i_2}$, а также учет взаимодействия между электронами, движущимися в поле дырки. Проблеме двухэлектронной фотоионизации посвящено сейчас очень много работ.

Механизм этого процесса существенно упрощается при большой энергии фотона, когда, как считалось, почти вся энергия фотона поглощается одним электроном, который быстро покидает атом, внезапно изменяя поле, действующее на второй электрон. Последний вылетает из атома под влиянием этой встряски. Медленный электрон покидает атом изотропно, и направления вылета обоих электронов не связаны между собой. Однако было показано [84], что другой механизм, названный *квазисвободным выбиванием* (КСВ), становится все более важным с ростом ω . При релятивистских энергиях $\omega \gg c^2$ именно он полностью доминирует. КСВ приводит к совершенно иному распределению электронов по энергии и углу вылета: электроны по механизму КСВ покидают атом с примерно равными энергиями, двигаясь в противоположных направлениях.

Рассмотренный механизм КСВ первоначально оставался практически незамеченным. Однако сейчас имеется ряд публикаций, к примеру [85,86,92,93], в которых отмечается роль КСВ и его специфические черты. Последнее слово за экспериментом, который и должен дать окончательное свидетельство о величине КСВ и его относительной роли в процессе двухэлектронной фотоионизации.

Теперь рассмотрим двухэлектронную рекомбинацию с испусканием одного фотона. Этот процесс был впервые рассмотрен в [94,95]. Простейшие диаграммы, описывающие этот процесс, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} \epsilon_1 \rightarrow \bullet \rightarrow \epsilon' \rightarrow \omega \\ \epsilon_2 \rightarrow \bullet \rightarrow i_2 \end{array} + \begin{array}{c} \epsilon_1 \rightarrow \bullet \rightarrow i_1 \\ \epsilon_2 \rightarrow \bullet \rightarrow \epsilon' \rightarrow \omega \end{array} + \\
 & + \begin{array}{c} \epsilon_1 \rightarrow \bullet \rightarrow \omega \\ \epsilon_2 \rightarrow \bullet \rightarrow \epsilon' \rightarrow i_1 \end{array} + \begin{array}{c} \epsilon_1 \rightarrow \bullet \rightarrow i_1 \\ \epsilon_2 \rightarrow \bullet \rightarrow \epsilon' \rightarrow \omega \end{array}
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

В этом процессе два электрона одновременно переходят из сплошного спектра на $1s$ уровни в поле многократного иона, причем избыточная энергия испускается в виде одного фотона ω . Расчет [94,95] проводился, как и в случае двухэлектронной фотоионизации [84], аналитически, в рамках теории возмущений по межэлектронному взаимодействию, с использованием одноэлектронных кулоновских волновых функций и функций Грина. Испускание одиночного фотона в рекомбинации двух электронов с многозарядным ионом является процессом двухэлектронной фотоионизации с обращением времени. Наблюдать это экспериментально стало возможным благодаря использованию быстрых ионов, от Ne^{+10} до U^{+90} , которые проникают через тонкие пленки, испуская, в том числе рентгеновские лучи с энергией квантов ω_γ [96]. Последняя определяется равенством $\omega_\gamma \cong 2E + I_{2e}^{(Z)}$, где E - энергия свободных электронов в пленке в системе координат налетающего иона, и $I_{2e}^{(Z)}$ - энергия связи двух электронов в поле иона. Можно вычислить сечение двухэлектронной рекомбинации $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ как функцию E [96], используя широко известный принцип *детального равновесия*. Согласно этому принципу, $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ прямо пропорционально определенной части дифференциала энергии вылетающего электрона и углов, т.е. сечению двухэлектронной фотоионизации, а именно:

$$\frac{d\sigma_{rec}^{2e}(E, \Omega_\gamma)}{d\Omega_\gamma} \sim \left[\frac{d^2\sigma^{++}(\omega_\gamma, \varepsilon_1, \Omega_1)}{d\varepsilon_1 d\Omega_1} \right]_{\substack{\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = E \\ \Omega_1 = \Omega_2 = \Omega}} \quad (4.49)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = E$ энергии фотоэлектронов, $\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega$ и Ω_γ - телесные углы эмиссии фотоэлектронов и фотона, соответственно. Скорость ионов достаточно высока [96], так что $E \gg I_{2e}^{(Z)}$. Поэтому для определения $\sigma_{rec}^{2e}(E)$ интересно лишь сечение двухэлектронной фотоионизации при больших ω и больших энергиях, переданных от одного электрона к другому. Это сечение определяется межэлектронными корреляциями короткого радиуса. Однако в противоположность механизму квазисвободного выбивания в двухэлектронной фотоионизации, эта двухэлектронная ионизация с ее дифференциальным сечением, обозначенным $d^2\sigma^{++}(\omega_\gamma, E, \Omega)$ в (4.49), протекает почти без обмена моментами между электронами, так как в эксперименте [96] электроны движутся в том же направлении и с той же скоростью. Вот почему межэлектронное взаимодействие должно быть учтено не только в начальном, но также

и конечном состоянии. В [95] используются кулоновские нерелятивистские волновые функции для электронов в сплошном и дискретном спектрах, а также теория возмущений первого порядка по межэлектронному взаимодействию. Это, строго говоря, позволяет рассматривать двухэлектронную рекомбинацию ионов с $1 \ll Z \ll 137$. Для сравнения с экспериментальными данными [96], было вычислено отношение $R_{rec}(E, Z)$ двухэлектронного к одноэлектронному сечению рекомбинации на ионе заряда Z с испусканием рентгеновского кванта с энергиями $2\omega_\gamma$ и ω_γ , соответственно. Для больших ω_γ и больших Z оно уменьшается с ростом ω_γ и Z как $1/\omega_\gamma^2 Z^5$.

Полученная формула дает для отношения вероятностей двухэлектронной к одноэлектронной рекомбинации R значение, близкое к экспериментально измеренному. На опыте [96] поток ионов Ag^{+18} со скоростью в 21 *a.e.* проходил через углеродную пленку, практически свободные электроны которой могли рекомбинировать с ионом Ag^{+18} . При рекомбинации двух электронов возникали фотоны с энергией, равной удвоенной сумме энергий связи электрона на $1s$ уровне в ионе и его кинетической энергии в системе отсчета, связанной с ионом. Эта энергия в эксперименте [96] составляет $\omega \approx 21 \text{ keV}$. Экспериментальное значение отношения R есть $R_{\text{эксп}} \approx 3.1 \cdot 10^{-6}$, тогда как расчетное составляет $R_{\text{теор}} \approx 3.6 \cdot 10^{-6}$. Расхождение между этими значениями лежит в пределах статистической ошибки эксперимента, равной 20%.

Заметим, что двухэлектронная рекомбинация протекает, когда оба электрона близки к ядру. Вот почему, несмотря на то, что хорошее согласие достигается для Ag^{+18} , нет сомнения, что с ростом Z релятивистское рассмотрение довольно быстро становится абсолютно необходимым.

4.11 Сечение фотоионизации возбужденных атомов

Простейшее возбужденное состояние атома достигается переводом одного атомного электрона на свободный уровень, расположенный сравнительно далеко от остальных электронов и ядра. Однако, несмотря на удаленность, воздействие со стороны остальных электронов на сечение ионизации возбужденного электрона оказывается сильным из-за значительной чувствительности этого сечения к деталям радиальной зависимости самосогласованного поля [97], а также из-за многоэлектронных корреляций. Влияние корреляций следует учитывать в рамках ПСФО или ОПСФО. В качестве примера на рис.4.36 приведены результаты расчета

сечения фотоионизации наружного электрона в атоме Cs, находящегося в состоянии $7s$ или $8s$. Влияние многоэлектронных корреляций ПСФО оказывается очень сильным, приводит к заметному смещению положения, числа и ширин глубоких минимумов в сечении фотопоглощения [98].

Приведенный пример возбуждения наружного электрона в Cs далеко не уникальный: электронные корреляции существенно влияют на сечение фотоионизации возбужденного электрона во многих случаях.

4.12 Поляризуемости и постоянные Ван дер Ваальса

Изменение энергии атома в однородном электрическом поле определяется дипольной статической поляризуемостью $\alpha(0)$. Амплитуда рассеяния фотона энергии ω пропорциональна дипольной динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$, которая выражается через амплитуду фотопоглощения $D(\omega)$ (см (3.17)) с помощью формулы

$$\alpha(\omega) = 2 \sum_{\substack{i \leq F \\ n > F}} \frac{\omega_{ni} \left| \langle n | \hat{D}(\omega_{ni}) | i \rangle \right|^2}{\omega_{ni}^2 - \omega^2} \quad (4.50)$$

где $\omega_{ni} = E_n - E_i$.

Как и $D(\omega)$, поляризуемость $\alpha(\omega)$ существенно изменяется под действием многоэлектронных корреляций. Естественно, что $\alpha(\omega)$ велико вблизи нулей знаменателя в (4.50). Однако значительно усиливается $\alpha(\omega)$ и за счет перечисленных выше резонансов в сечении фотоионизации: гигантских, гигантских автоионизационных и т.п.

Наряду с дипольной, определенный интерес представляют и поляризуемости других мультипольностей, к примеру, квадрупольная, монопольная (см. Раздел 8.1), которые также сильно изменяются при учете многоэлектронных корреляций. Их роль изучалась в работе [99].

Постоянные C_6 , характеризующие силу притяжения в межатомном потенциале Ван-дер-Ваальса $U(r) = -C_6/r^6 + C_{12}/r^{12}$, выражаются, как и $\alpha(\omega)$, через матричные элементы $D(\omega)$. Для вычисления C_6 используется формула [3]:

$$C_6 = \sum_{\substack{i, i' \leq F \\ n, n' > F}} \frac{\left| \langle n | \hat{D}(\omega_{ni}) | i \rangle \right|^2 \left| \langle n' | \hat{D}(\omega_{n'i'}) | i' \rangle \right|^2}{E_n + E_{n'} - E_i - E_{i'}} \quad (4.51)$$

Вычисления C_6 проводились нами для большого числа пар атомов – щелочных, щелочноземельных и благородных газов. Отличие между результатами расчетов C_6 в ХФ, как в форме “длины”, так и “скорости”, и ПСФО очень значительны. Форма длины (r) ближе к ПСФО. Однако и здесь отличие значительно. К примеру, для пары Ag-He имеем $C_6^{ХФ,r} = 242$, $C_6^{ПСФО} = 137$, и полуэмпирическое значение есть 126, а для пары Хе- Хе получаем $C_6^{ХФ,r} = 480$, $C_6^{ПСФО} = 251$ и $C_6^{эмп} = 264$ [3].

Литература к гл. 4

1. Амусья М.Я., Чернышева Л.В. Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983.
2. Амусья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В. ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
3. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A. Case Studies in Atomic Physics. 1975. Т. 5. С. 47-179.
4. Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К. ЖЭТФ 1983. Т. 85. С. 115-123.
5. Уровни энергий и вероятности переходов в атомах и ионах / Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Рискеев Т.Т. М.: АН СССР, Научный совет по спектроскопии, 1983. С.5-28.
6. Амусья М.Я., Иванов В.К. Успехи Физических Наук. 1987, Т. 152. С. 185- 230.
7. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D. A. Shirley / Amusia M.Ya. N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
8. Лукирский А.П., Брытов И.А., Зимкина Т.М. Опт. Спектроскопия 1964. Т. 17. С. 438-445; Ederer D. L. Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 760-763.
9. Yan M., Sadeghpur H.R., Dalgarno A. Astrophys. J. 1998. V. 496. P. 1044-1050.
10. West J.B., Woodruff P.R., Codling K., Houlgate R.G. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 407-410.
11. Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., and Schreiber P. J. De Physique 1971. V. 32-C4. P. 236-245.
12. O'Sullivan G., Guinness C. Mc., Costello J.T., Kennedy E.T., Weinmann B. Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 3211-3224.
13. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T. Phys. Rev. A 2001. V. 61. P. 020701-020704.
14. Kieldsen H., Andersen P., Folkmann F., Knudsen H., Kristensen B., West J.B., Andersen T. Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 020702(R).
15. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Manson S.T. Phys. Rev. A 2002, V. 65, n.3, p.p. 032714 – 1-4
16. Амусья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И. ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 910-923.
17. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics / Rabe A., Radler K., Wolf H.-W. Pergamon & Vieweg, 1974. P. 247.
18. Shnopper H. W. Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 2558-2560.

19. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Kupchenko V.A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14 P. L667-L671.
20. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
21. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 361-362.
22. *Tan K. H., Brion C. E.* J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1978. V. 13. P. 77-82.
23. *Иванов В.К., Медведев С.Ю., Соснивкер В.А.* Опт. Спектр. 1985. Т. 58. С. 749-755.
24. *Samson J. A.R., Gardner J.L.* Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 671-674.
25. *Adam M.Y., Wulleumier F., Sandner N., Krummacher S., Schmidt V., Mehlhorn W.* Japan J. Appl. Phys. 1978. V. 17. P. 170-180.
26. *Adam M.Y., Wulleumier F., Krummacher S., Sandner N., Schmidt V., Mehlhorn W. J.* Electr. Spectr. 1979. V. 13 P. 77-84.
27. *Amusia M.Ya.* Adv. At. Mol. Phys. 1981. V. 17. P. 1-54.
28. *Амусья М.Я.* Известия АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45, № 12. С. 2242-2252.
29. *Amusia M. Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A 1973. V. 43. P. 243-244.
30. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. L37-L42.
31. *Koizumi K. et al* 1997. Phys. Scr. 1997. V.73. P. 131- 142.
32. *Amusia M.Ya., Sheftel S.I.* Phys. Lett. A. 1976. V. 55. P. 469-472.
33. Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Шефтель С.И.* М.: Изд. МГУ, 1981. С. 235-242.
34. *Амусья М.Я., Шефтель С.И., Чернышева Л.В.* ЖТФ 1981. Т. 11. С. 2441-2443.
35. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Kupchenko V. A.* Z. Phys. D- Atoms, Molecules and Clusters. 1989. V. 14. P. 215-217.
36. *Koble U., Kiernan L., Costello J.T., Mosnier J.-P., Kennedy E.T., Ivanov V.K., Kupchenko V.A., Shendrik M.S.* Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74, N 12. P. 2188-2191.
37. *Amusia M. Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett A. 1981. V. 82. P. 407-410.
38. *Amusia M.Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett. A. 1982. V. 89, N 9. P. 437-410.
Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / *Амусья М. Я., Хейфец А. С.* М.: Изд. МГУ, 1981. С. 110-117.

39. *Van Kampen P., O'Sullivan G., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Costello J.T., Kennedy E.T.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78, N 16. P. 3082-3085.
40. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1981. V. 14, N 2. P L19-L23.
41. *Bruhn R., Schmidt E., Schroder H., Sonntag B.* Phys.Lett. A. 1982. V. 90, P. 41-44.
42. *Kobrin P.H., Becker U., Truesdale C.M., Lindle D. W., Kerkhoff H.G., Shirley D.A.* J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1984. V. 34. P. 129-139.
43. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K.* Radiation Physics and Chem. 2000. V. 59. P. 137-143.
44. *Becker U., Kerkhoff H.G., Lindle D.W., Kobrin P.H., Ferret T.A., Truesdale C.M., Shirley D.A.* Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2858-2864.
45. *Richter M., Meyer M., Pahler M., Raven E.V., Sonntag B.* Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 7007-7019.
46. *Kojima T.M., Oura M., Itoh Y. et al.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.1998. V. 31. P. 1463-1468.
47. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 9, 093002/1-4.
48. *Fano U.* Comments on Atomic and Molecular Physics. 1971. V. 2. P. 37-55.
49. *Fano U.* Phys. Rev.1969. V. 178. P. 131-140. *ibid* V.184. P. 250-261.
50. *Kessler J.* Rev. Mod. Phys.1969. V. 41 P. 3-15.
51. *Dehmer J. L., Dill D.* Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1049-1052.
52. *Schmidt V.* Rep. Prog. Phys., 1992. V. 55. P. 1483-1659.
53. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Starace A. F., Manson S. T.* N.-Y.-London: Plenum Press,1996. P. 81-104.
54. *Kivimaki A., Hergenhahn U., Kempgens B., Hentges R., Piancastelli M. N., Maier K., Ruedel A., Tulkki J. J., Bradshaw A. M.* Phys. Rev. A. 2000. V. **63**, 012716.
55. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Amusia M. Ya.* N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P.1-46.
56. *Carlson T. A.* Photoelectron and Auger Spectroscopy. N.-Y.: Plenum Press, 1975
57. *Johnson W. R., Lin C. D., Cheng K. T., Lee C. M.* Phys. Scr., 1980. V. 21. P. 409-419.
58. *Radojevich V., Davidovich D.M., Amusia M.Ya.* Phys. Rev. A. 2004. V. 67. N 022719.
59. *Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41, N 12. С. 2518-2528.

60. *Samson J. A.R., Shefer Y., Angel G.C.* Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2020-2024.
61. *Starace A.F and Armstrong L. J.* Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1850-1862.
62. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson. S.T.* Phys. Rev. A 2000. V. 61. P. 020701-4.
63. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Hansen J. E., Kitajima M., Andersen T. J.* Phys. B. 2002. V. 35. P. 2845-2856.
64. *Hall H.* Rev. Mod. Phys. 1934. V. 8. P. 358.
65. *Bethe H. A., Salpeter E. E.* Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms. Berlin: Springer-Verlag, 1958
66. Handbuch der Physik, edited by W. Mehlhorn / *Starace A. F.* Berlin: Springer- Verlag, 1982. V. 31. P. 46.
67. Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook, edited by G. W. F. Drake / *Starace A. F.* Woodbury, N.-Y.: AIP Press, 1996. P. 305-320.
68. Atomic Inner-Shell Processes, edited by B. Crasemann / *Cooper J. W.* N.-Y.: Academic Press, 1975. V. 1. P. 170-181.
69. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, ed. by C. R. Brundle and A. D. Baker / *Manson S. T. and Dill D.* N.-Y.: Academic Press, 1978. V. 2, P. 186-188.
70. *Dias E. W. B., Chakraborty H. S., Deshmukh P. C., Manson S. T., Hemmers O., Glans P., Hansen D. L., Wang H., Whitfield S. B., Lindle D. W., Wehlitz R., Levin J. C., Sellin I. A., Perera R. C. C.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4553-4556.
71. X-99 Abstracts of Papers / *Amusia M. Ya., Manson S. T.* Argonne, Illinois, 1999. P. 156.
72. *Drukarev E.G., Avdonina N.B., Pratt R. H.* Bull. Am. Phys. Soc. 1999. V. 44. P. 132-138.
73. Материалы всесоюзного семинара по теории атомов и атомных спектров. / *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Том 1. Рига, 1974. С.8-10.
74. *Amusia M.Ya., Avdonina N.B., Drukarev E.G., Manson S.T., Pratt R. H.* Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, N 22. P. 4703-4706.
75. *Berkowitz J.* Photabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy, N.-Y.: Academic Press, 1979.
76. *Yan M., Sadedhpour H. R., Dalgarno A.* Astrophys. J., 1998. V. 496. P. 1044-1050.

77. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1619-1628.
78. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1964. V. 133. P. 1090-1101.
79. *Fano U., Rau A. R. P.* Phys. Rev. 1967. V. 162. P. 68.
80. *Амусья М. Я.* Известия АН СССР, серия физ. 1981. Т. 45, N 12. С. 2242-2254.
81. *Амусья М. Я.* Известия АН СССР, серия физ. 1984. Т. 48, N 4, С. 642-650.
82. *Hansen D. L., Hemmers O., Wang H. et al.* Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R2641-R2652.
83. *Drukarev E. G.* Phys. Rev. A 1995. V. 52. P. 3910-3922.
84. *Amusia M. Ya., Gorshkov V. G., Drukarev E. G., Kazachkov M. P.* J. Phys. B. 1975. V. 8. P. 1248-1266.
85. *Krivec R., Amusia M. Ya., Mandelzweig V. B.* Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 064701, *ibid*, 2001. V. 63, N 052708.
86. *Amusia M. Ya., Drukarev E. G., Krivec R., Mandelzweig V. B.* Phys. Rev. A. 2003. V. 66. N 052706.
87. *Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Цемехман К. Л.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53, № 9. С. 1672-1676.
88. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K. L., Tsemekhman V. L.* J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
89. *Kammerling B., Kossman H., Schmidt V. J.* Phys. B 1989. V. 22. P. 841-854.
90. *Amusia M. Ya., Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A., Sheftel S.I.* J. Phys. B 1977. V. 10. P. L535-539.
91. *Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А.* УФН, 1989. Т. 158, вып. 3, С. 353-370.
92. *Drukarev E. G., Avdonina N. B., Pratt R. H.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. 1-13.
93. *Kornberg M. A., Miraglia J. E.* Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R1743-R1752.
94. *Yakhontov V. L., Amusia M. Ya.* Phys. Lett. A 1996. V. 221. P. 328-334.
95. *Yakhontov V. L., Amusia M. Ya.* Phys. Rev. A 1997. V. 55, N 3. P. 1952-1961.
96. *Warczak A. et al.* Nuclear Instruments and Methods. 1995. V 98. P. 303-315.
97. *Амусья М. Я., Ли И. С., Шефтель С. И.* Известия. АН СССР, серия физ. 1977. Т. 12. С. 2529-2537.
98. *Авдонина Н. Б., Амусья М. Я.* ЖТФ 1988. Т. 60, С. 66-72.
99. *Амусья М. Я., Черепков Н. А., Шатино С. Г.* ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 889-898.

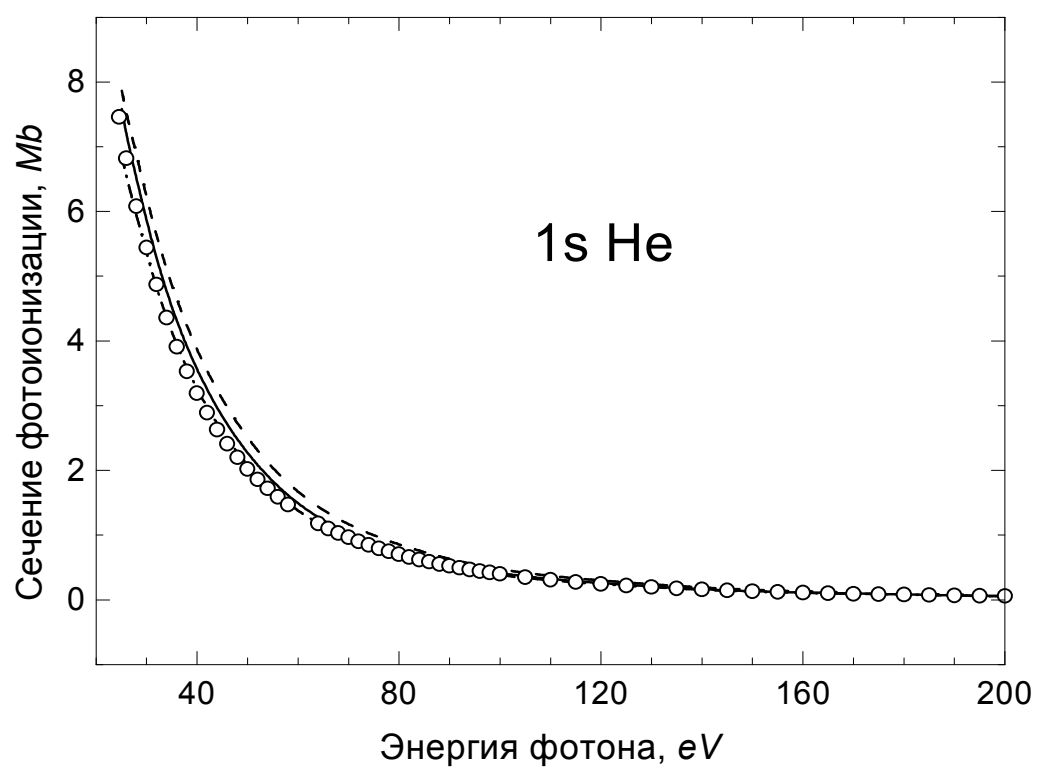


Рис.4.1.

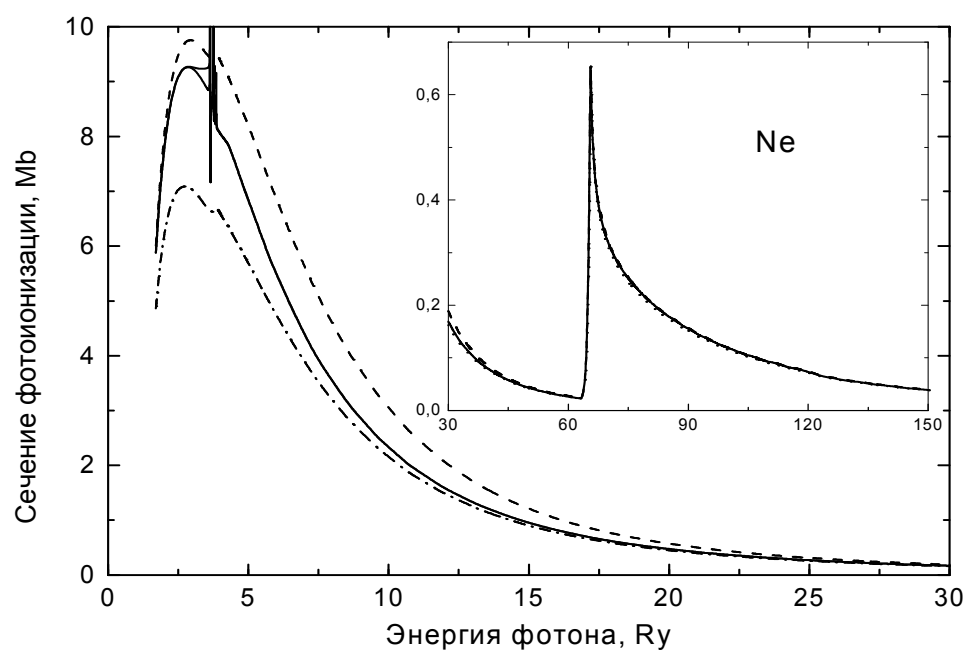


Рис. 4.2

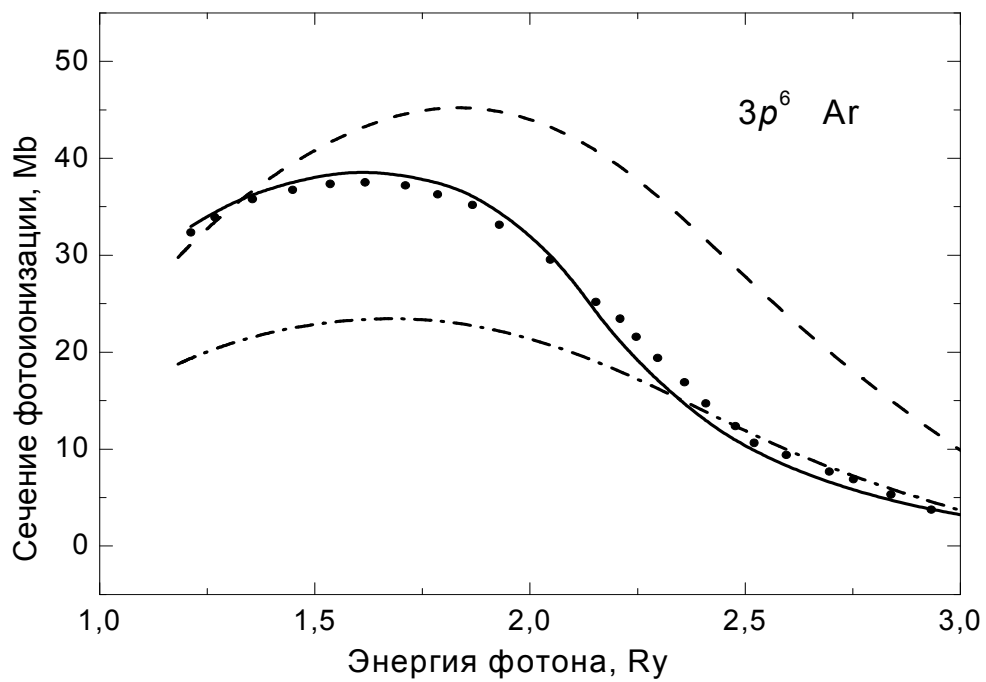


Рис. 4.3

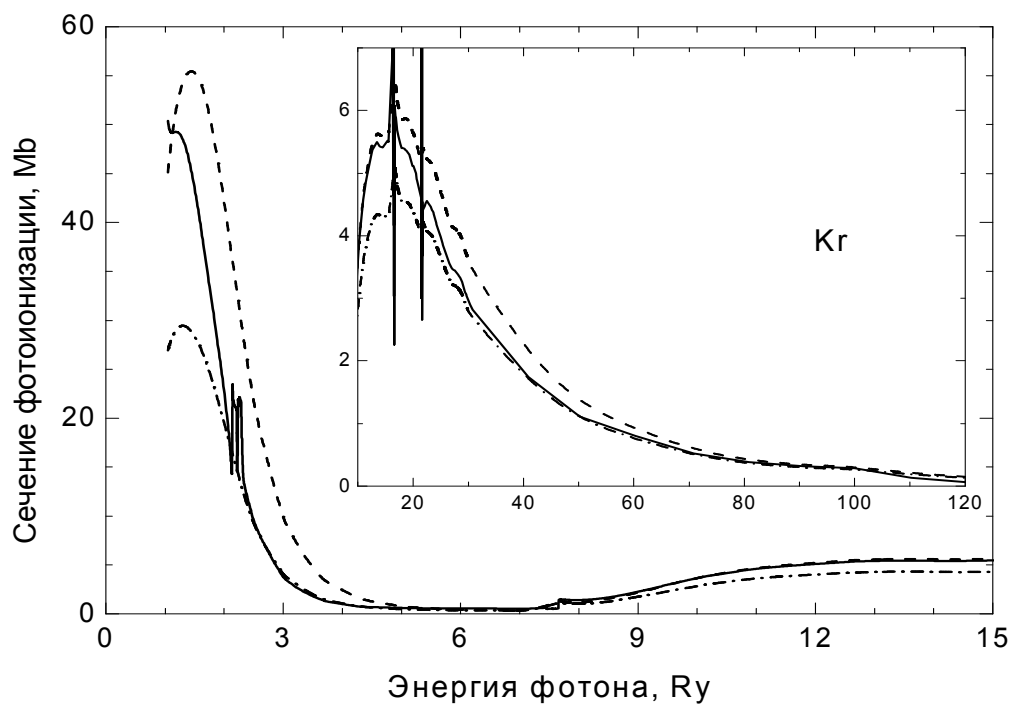


Рис.4.4

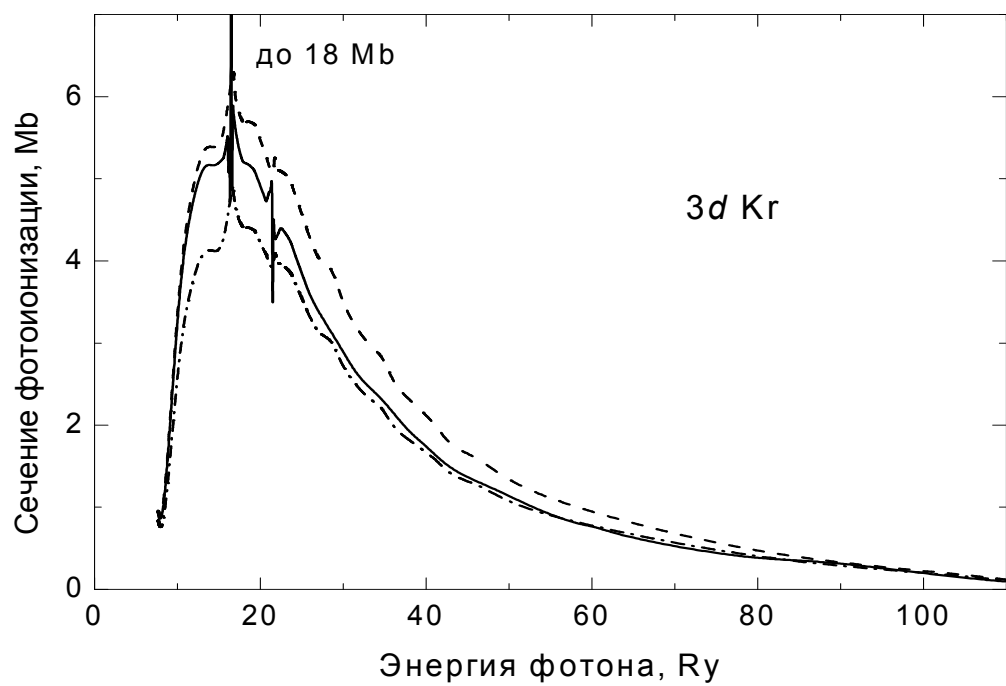


Рис. 4.5.

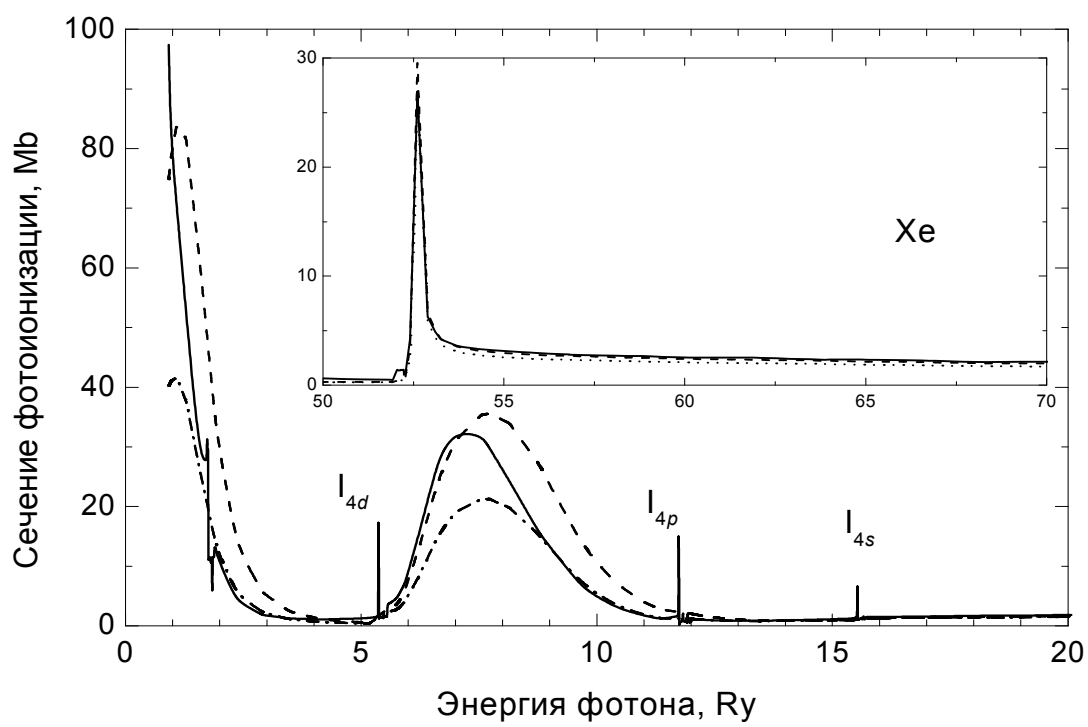


Рис.4.6.

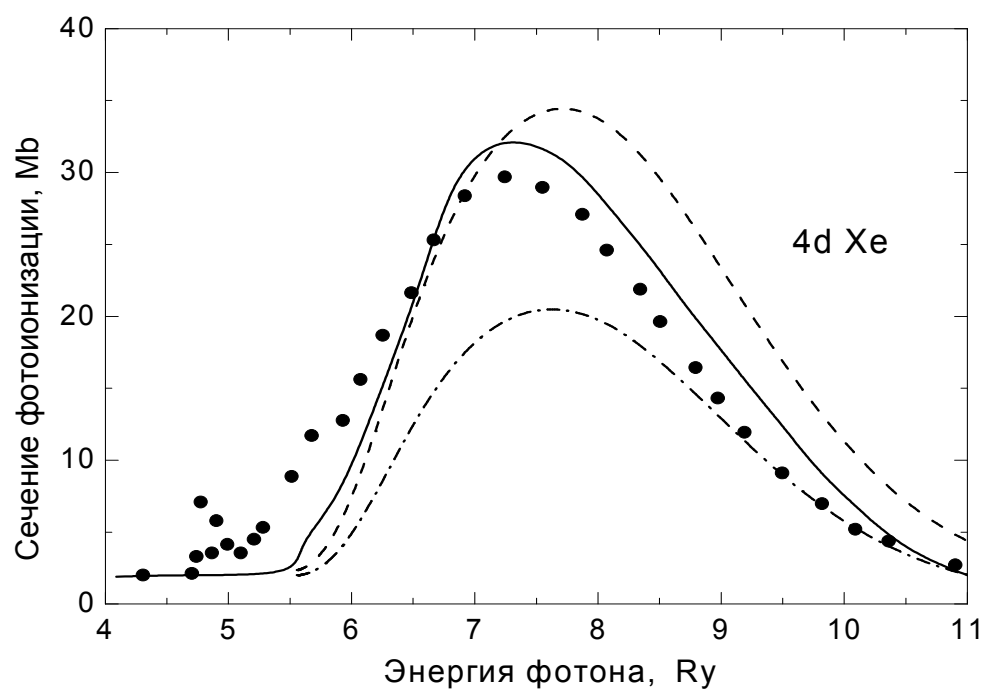


Рис.4.7.

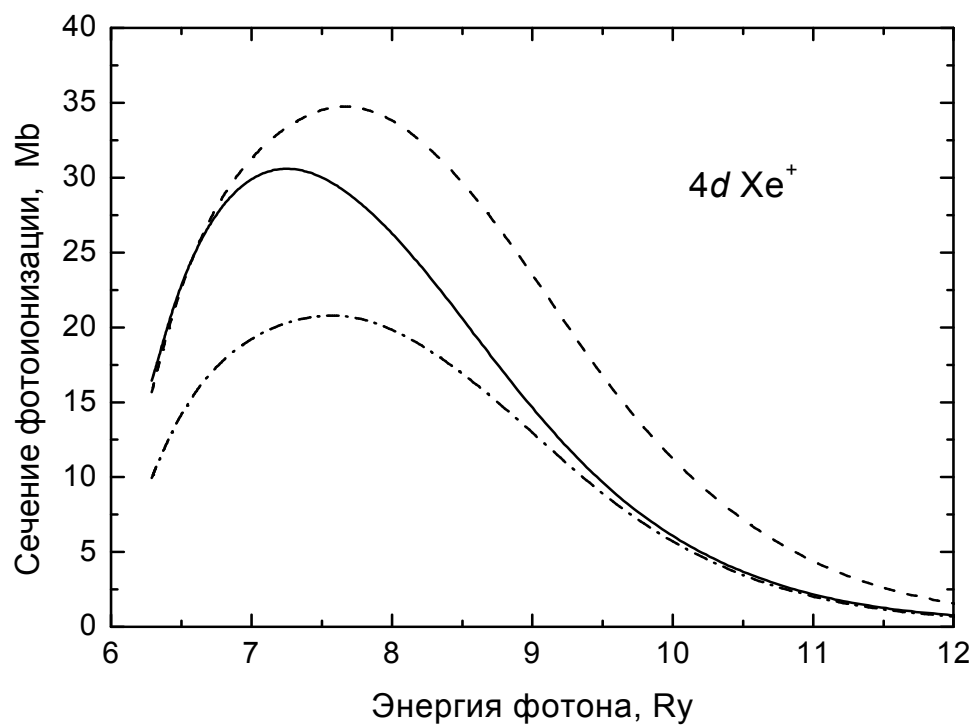


Рис. 4.8.

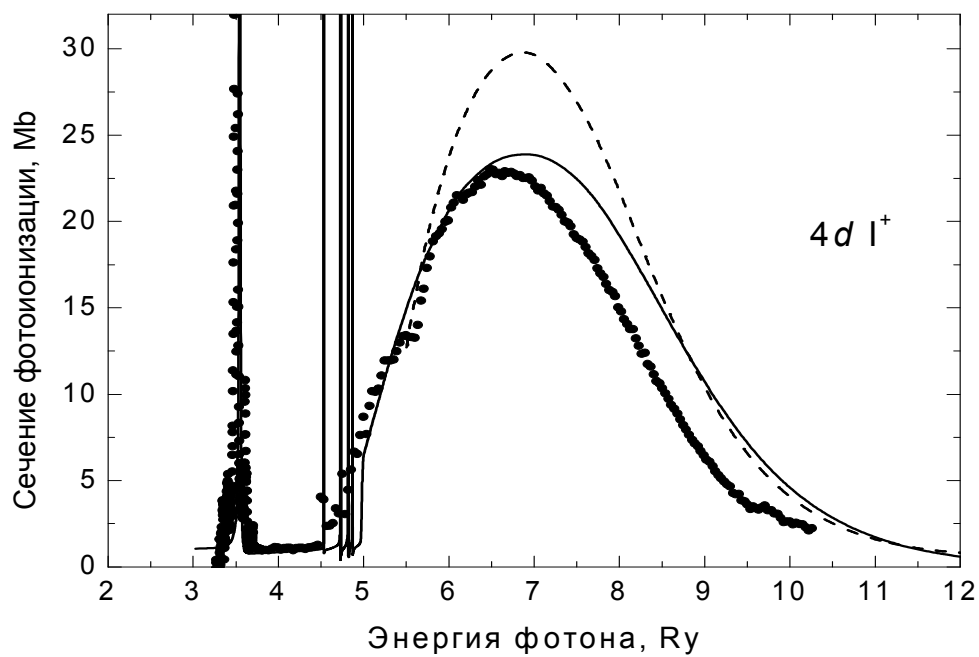


Рис.4.9.

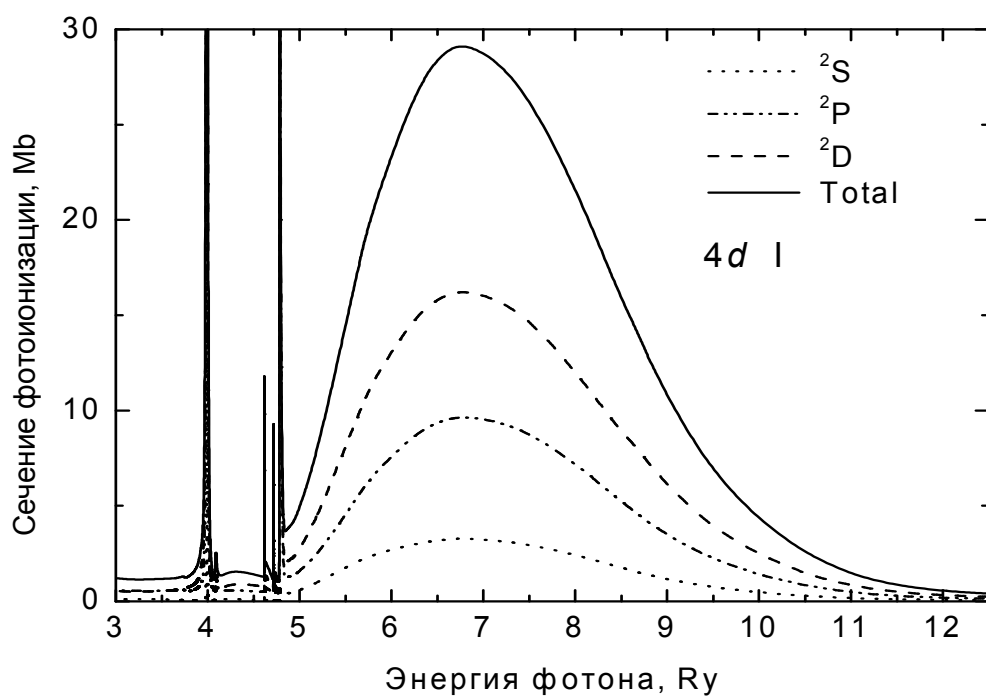


Рис.4.10.

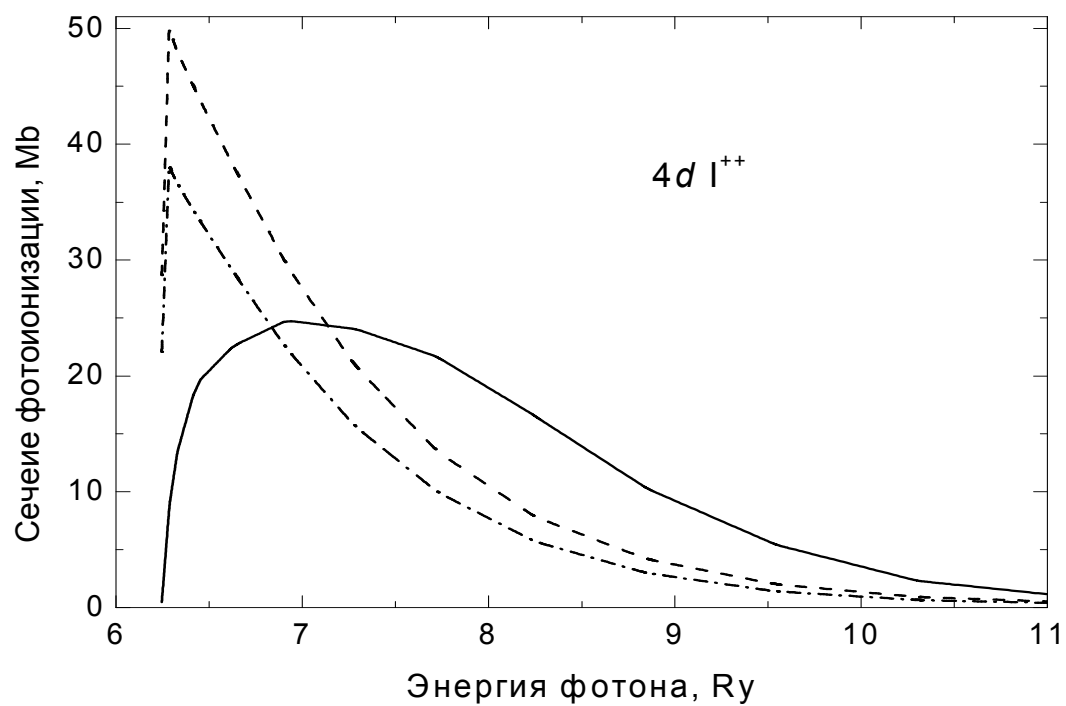


Рис.4.11.

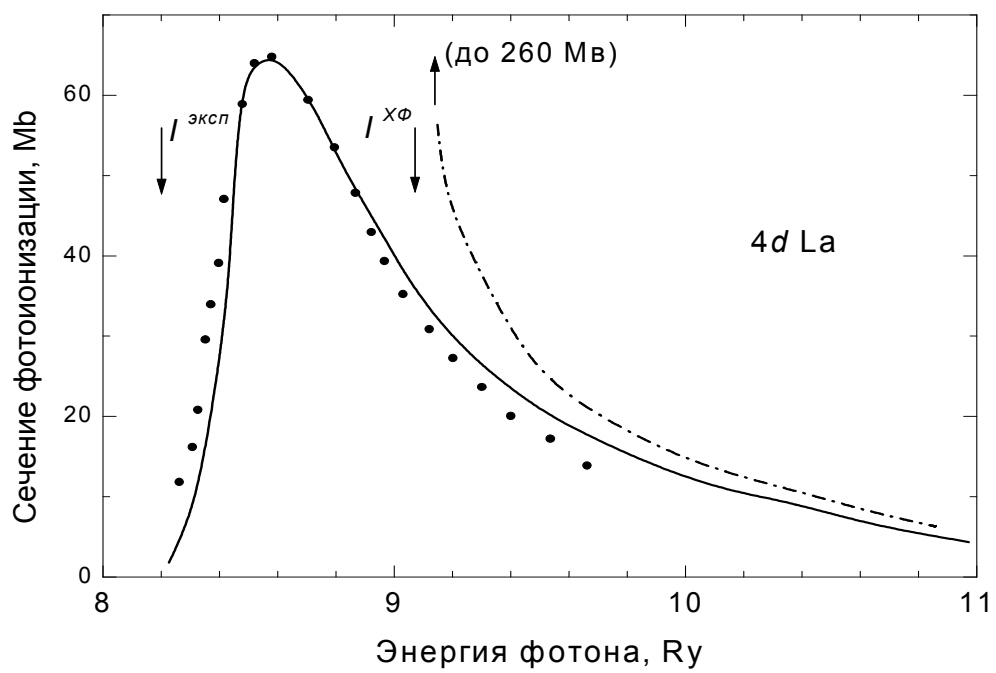


Рис.4.12.

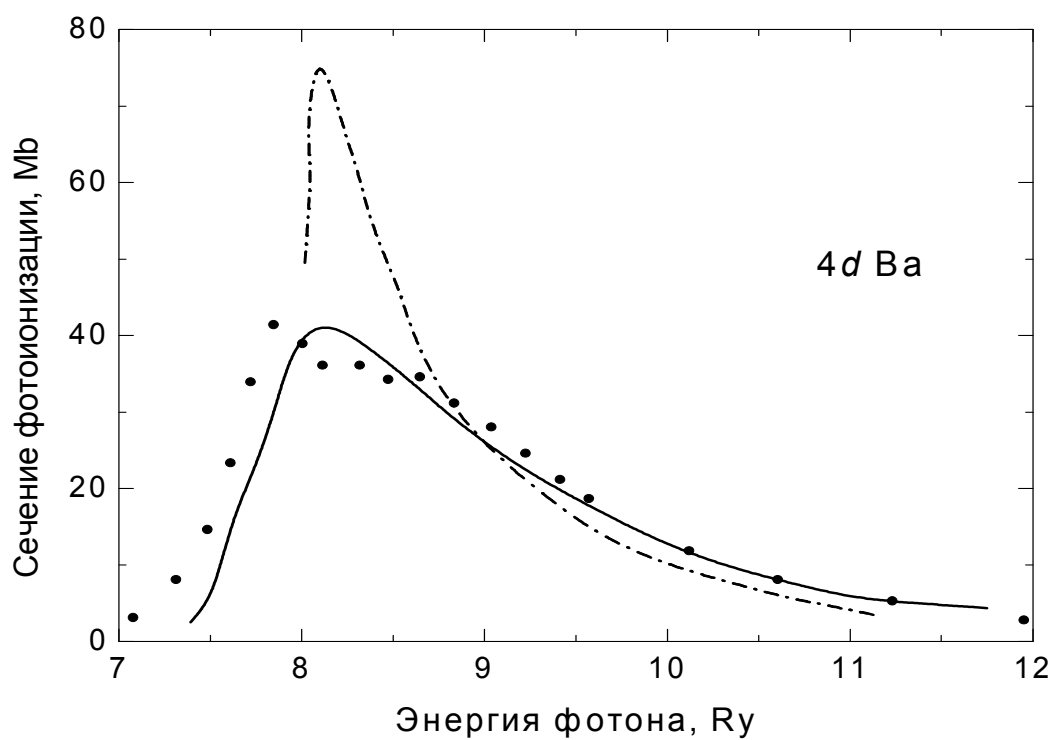


Рис.4.13.

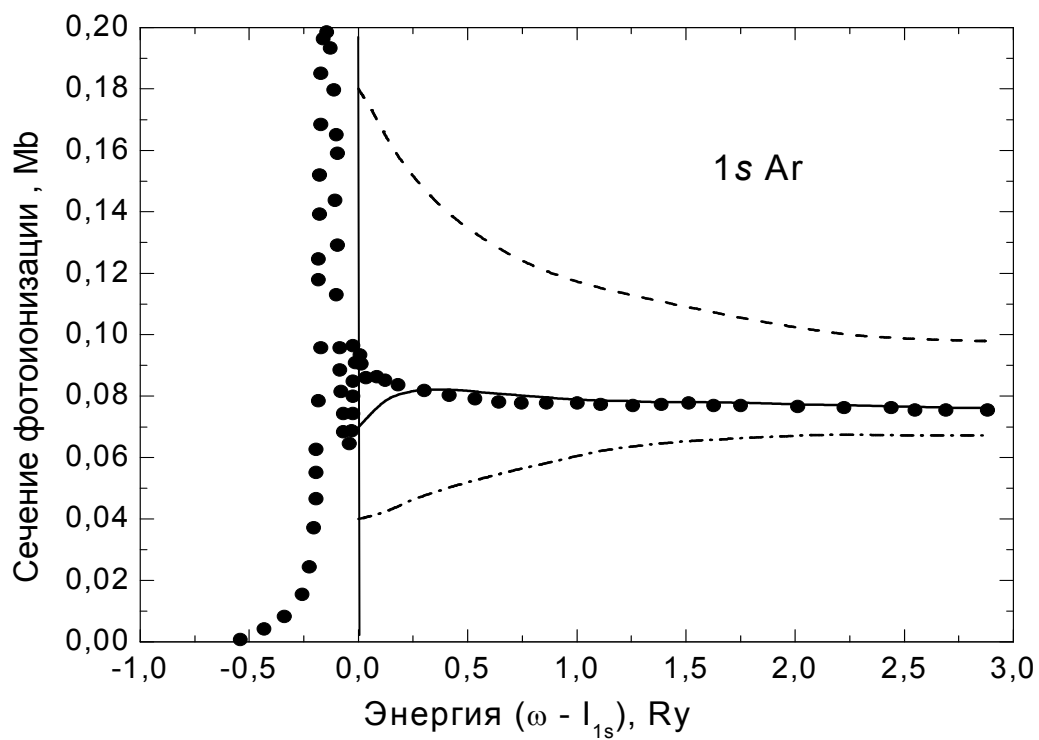


Рис.4.14.

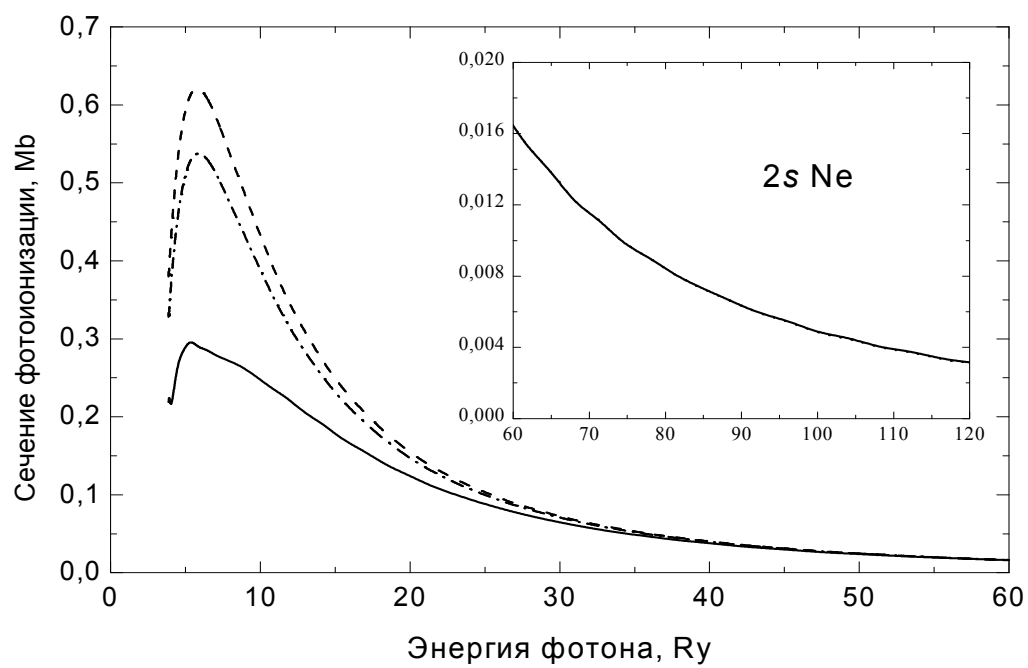


Рис. 4.15.

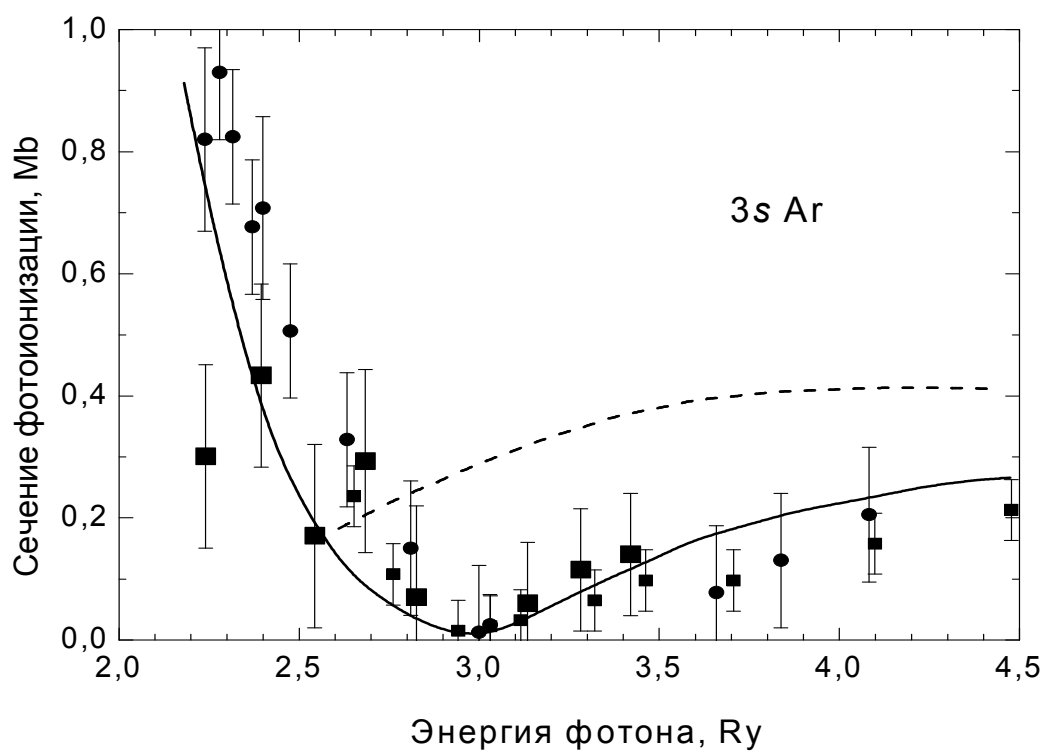


Рис. 4.16

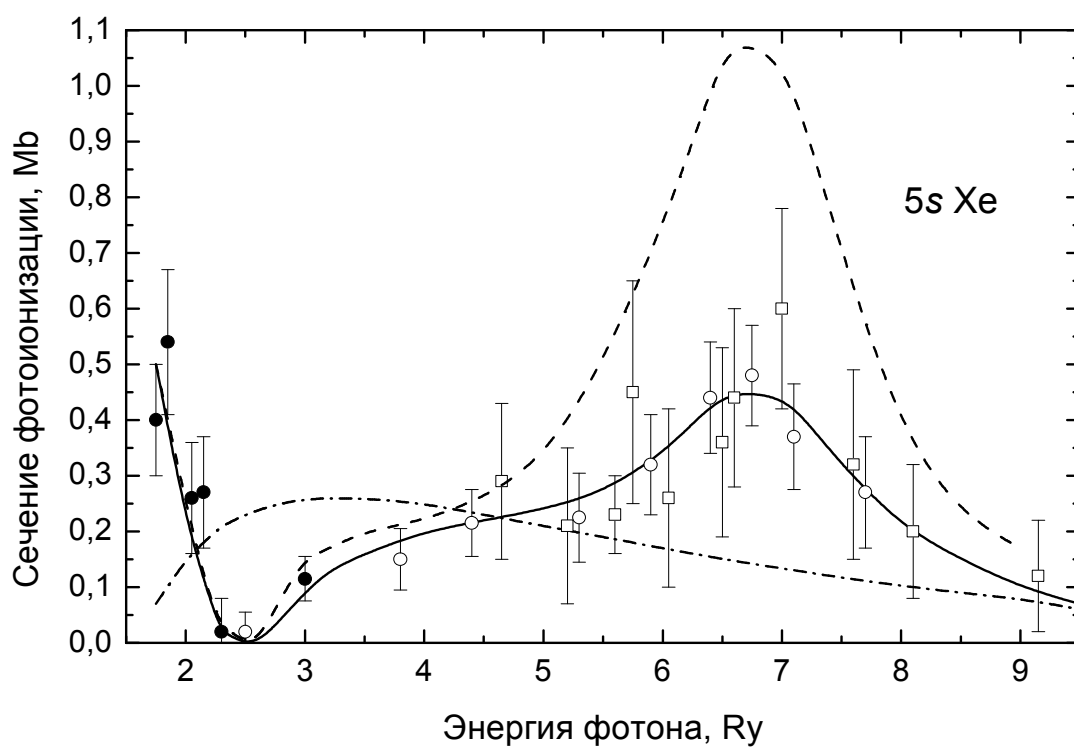


Рис.4.17.

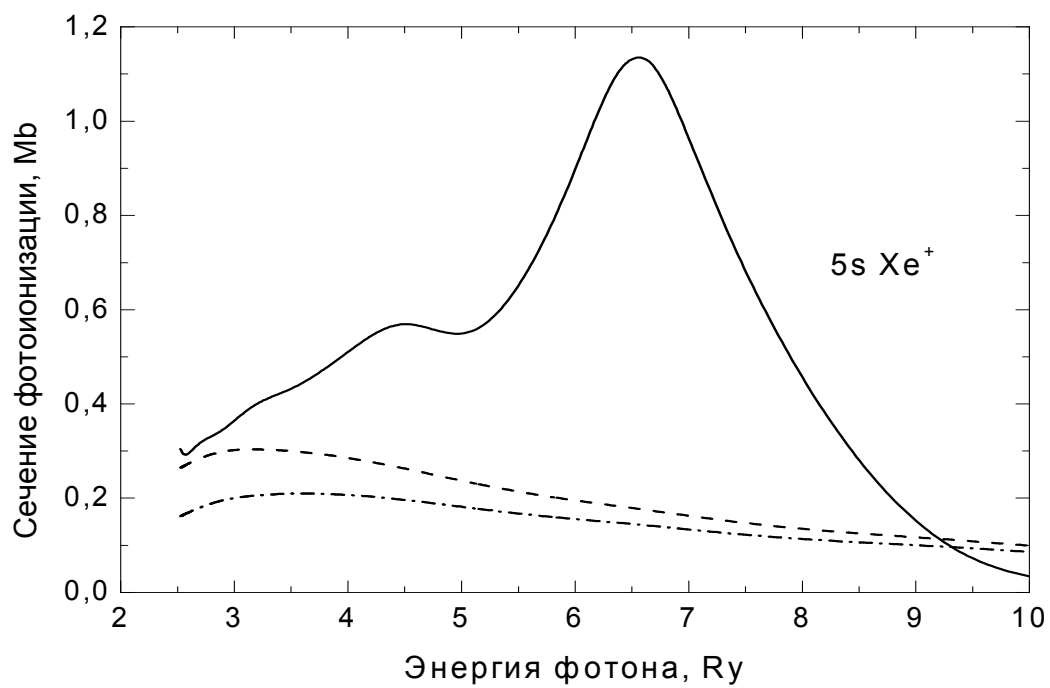


Рис.4.18..

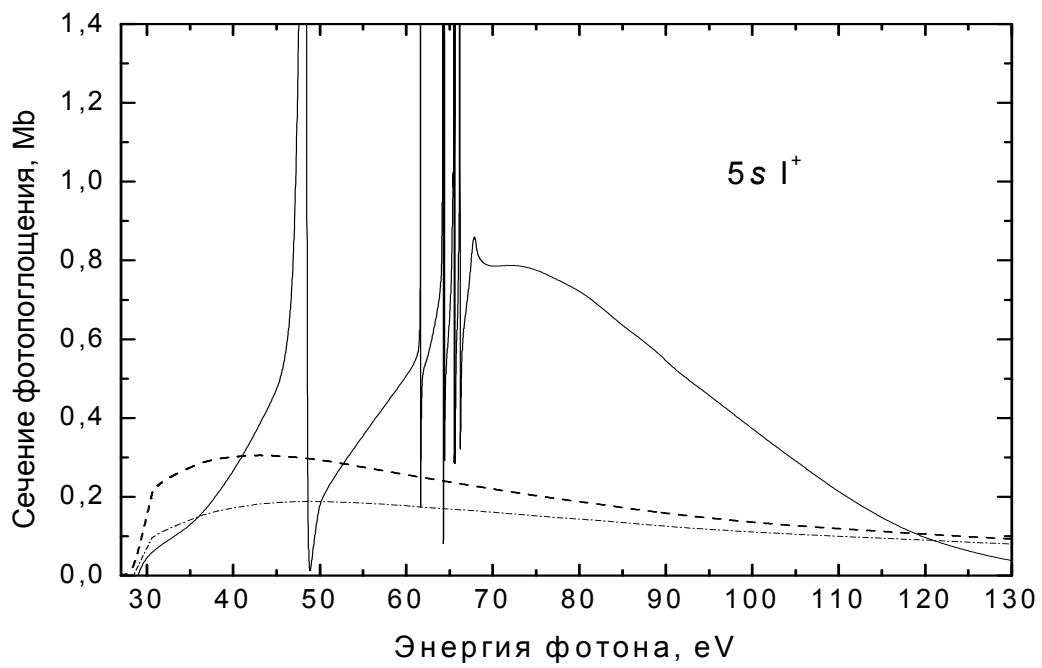


Рис.4.19.

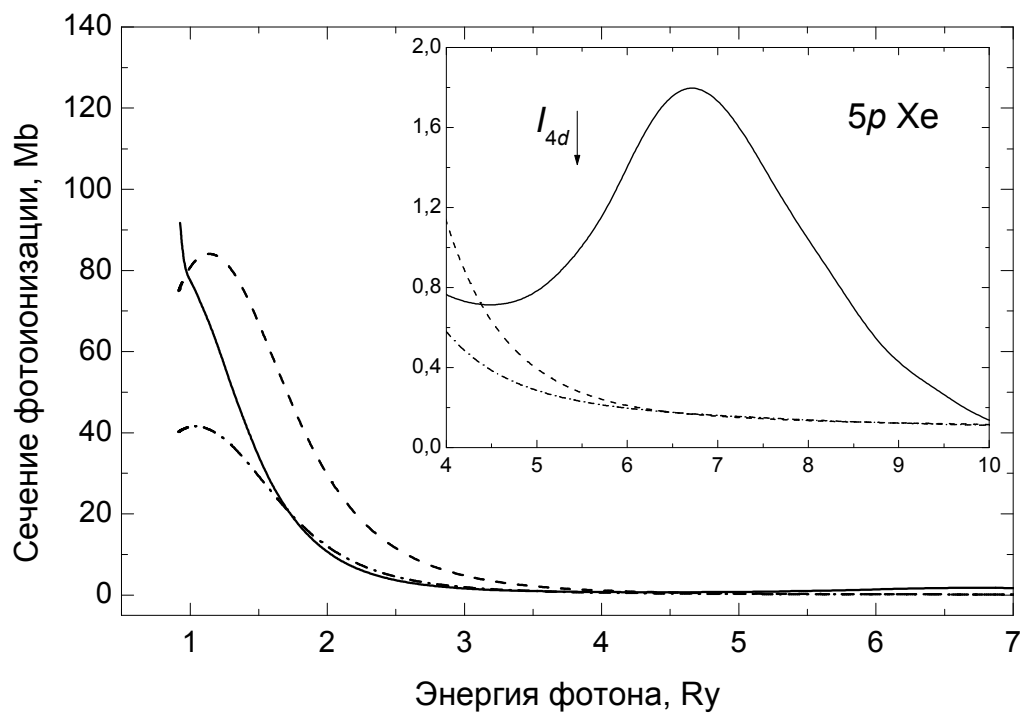


Рис.4.20.

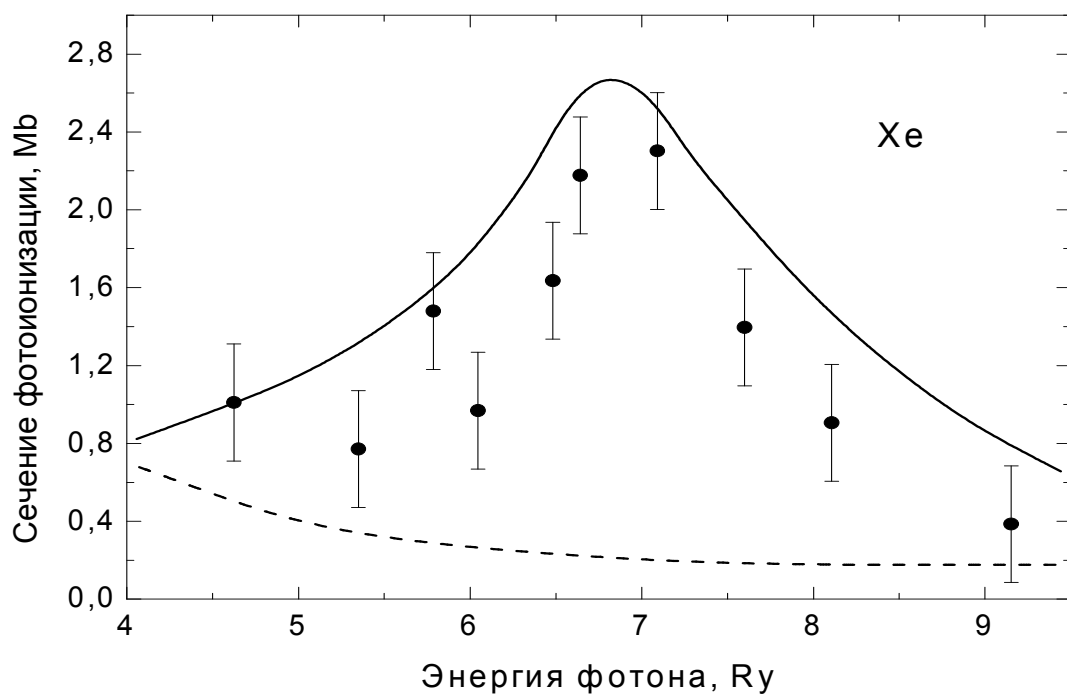


Рис.4.21.

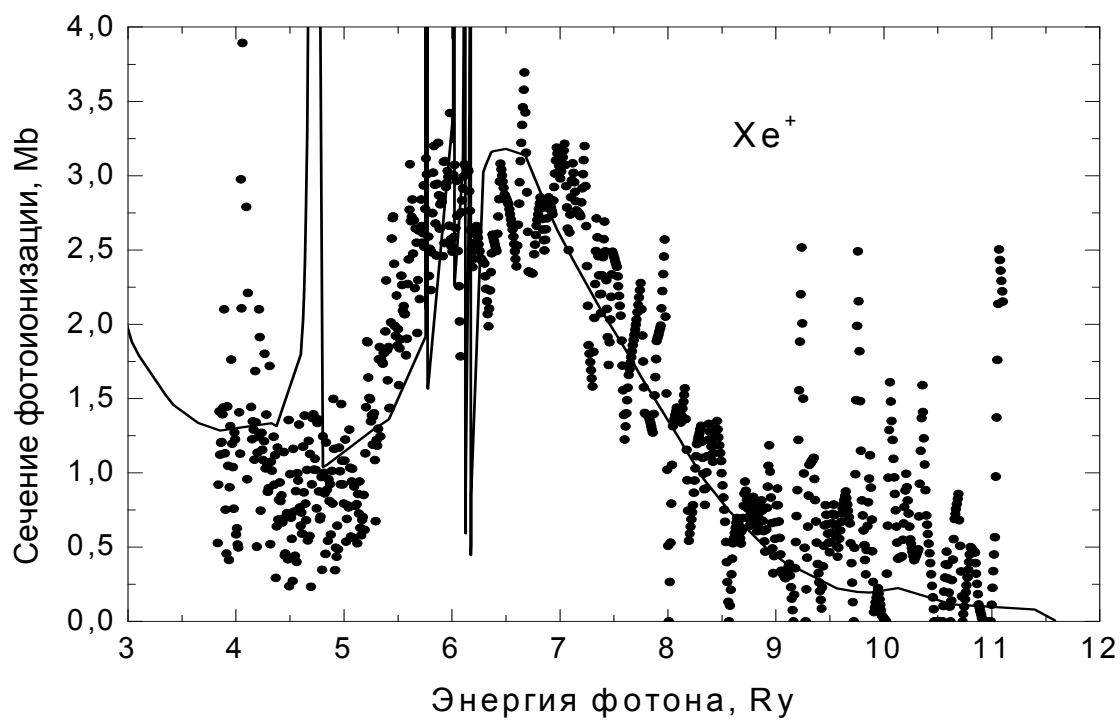


Рис.4.22.

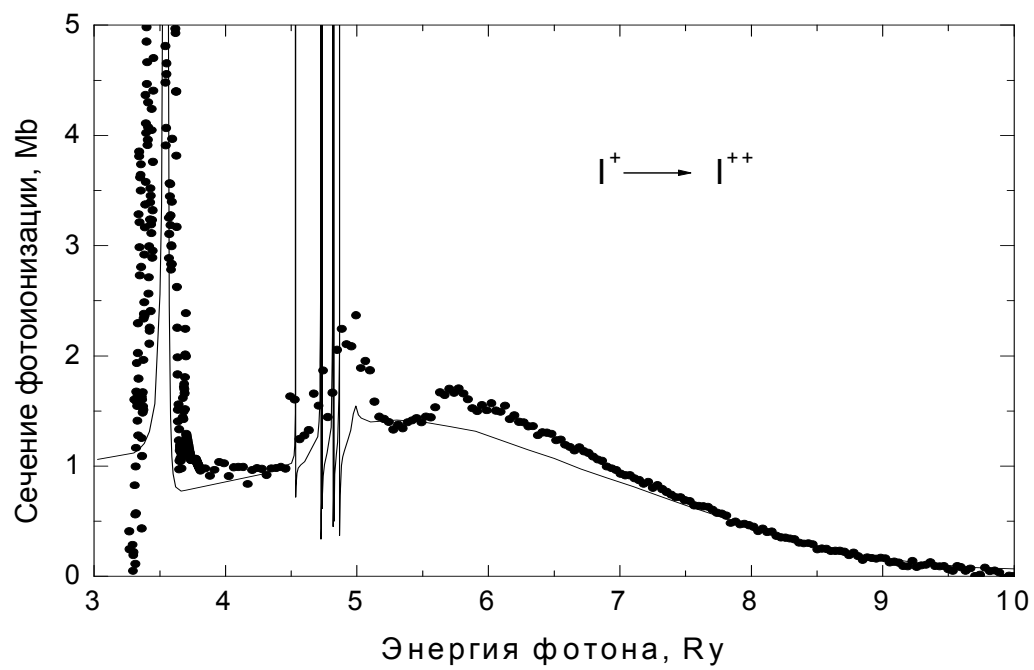


Рис.4.23.

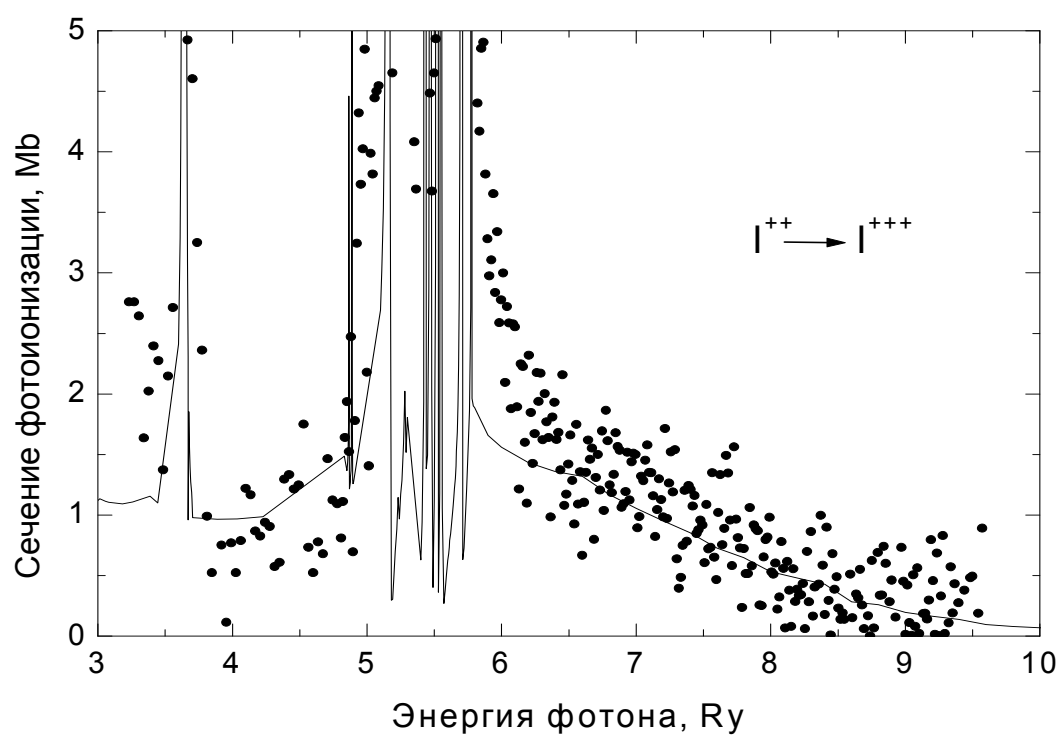


Рис.4.24.

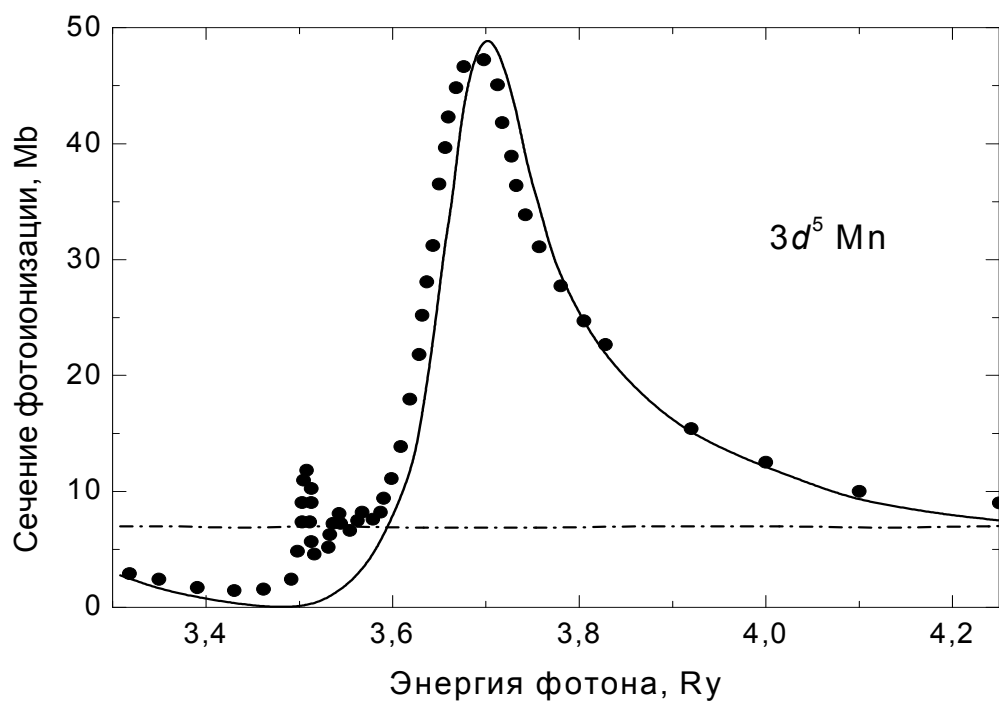


Рис. 4.25.

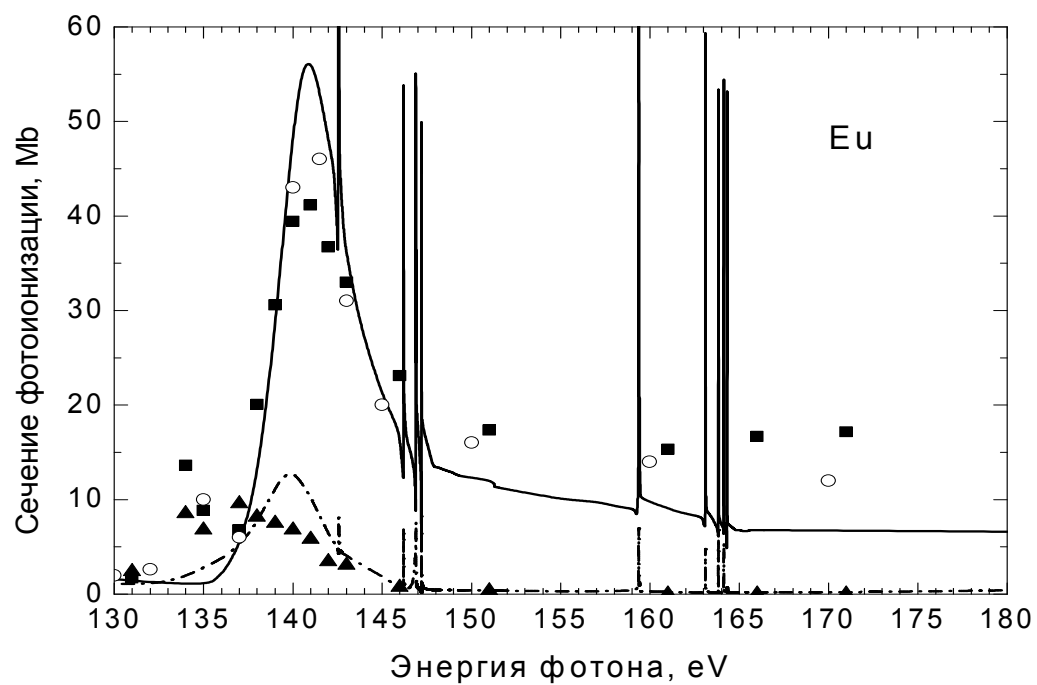


Рис.4.26.

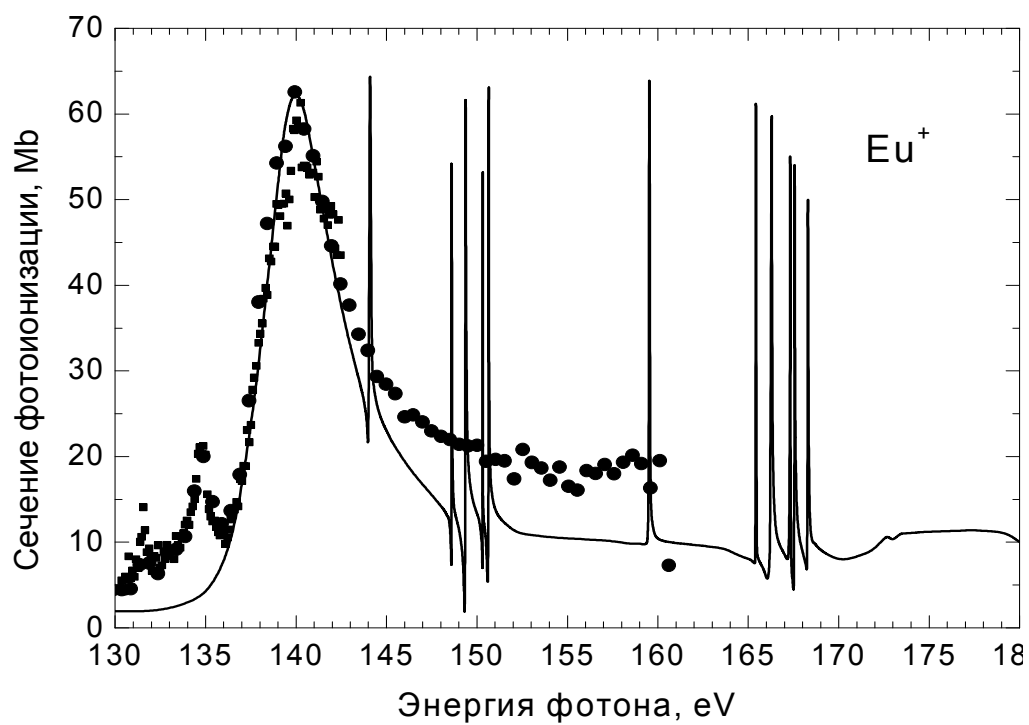


Рис.4.27.

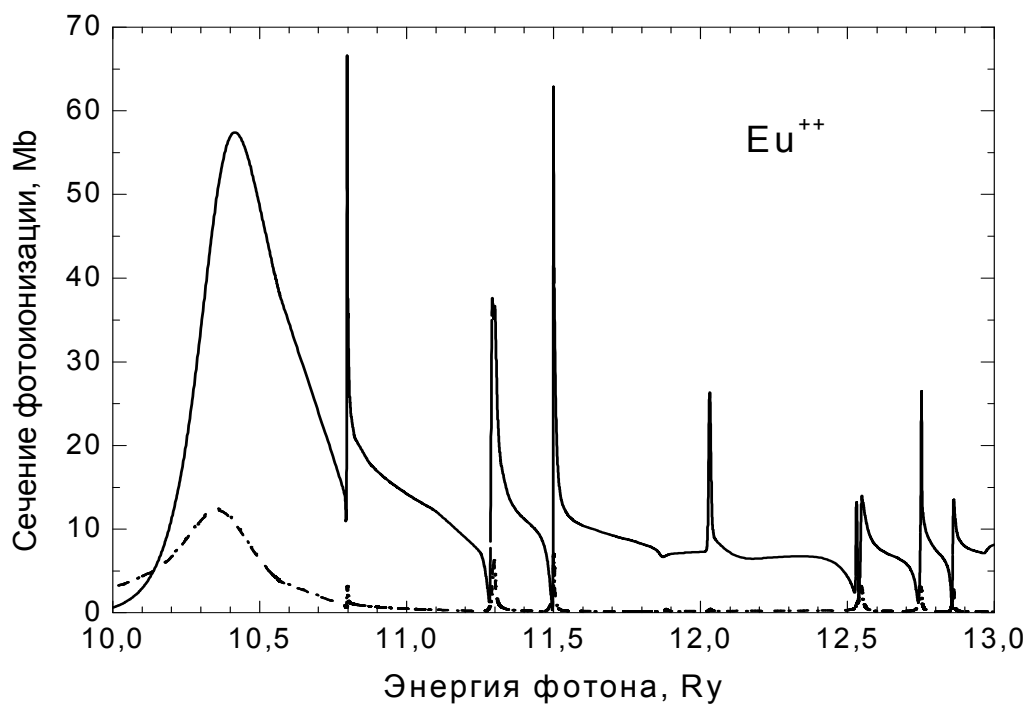


Рис.4.28.

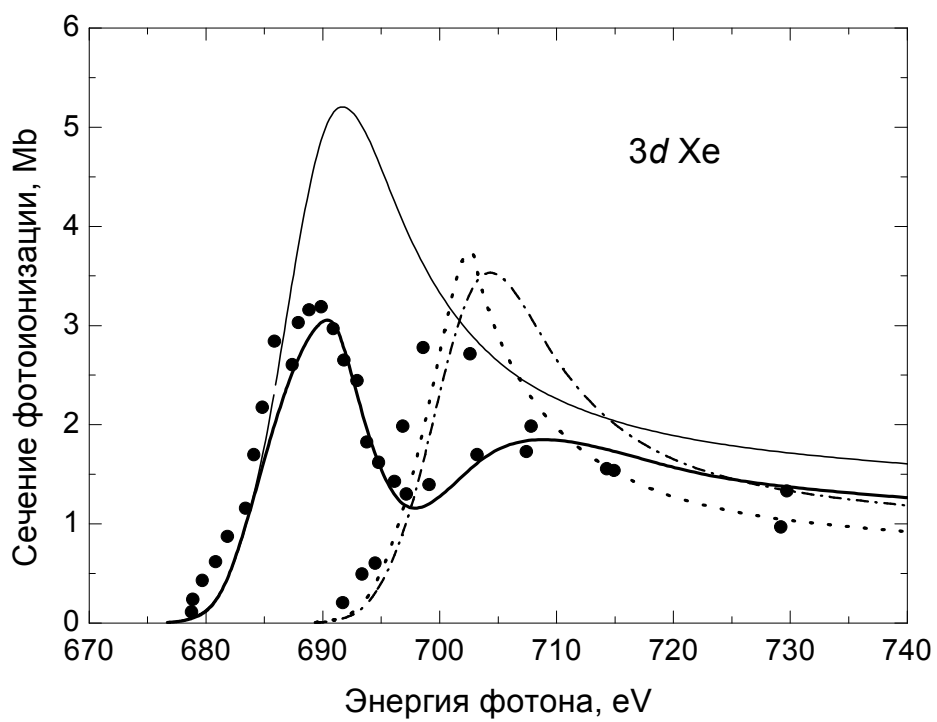


Рис.4.29

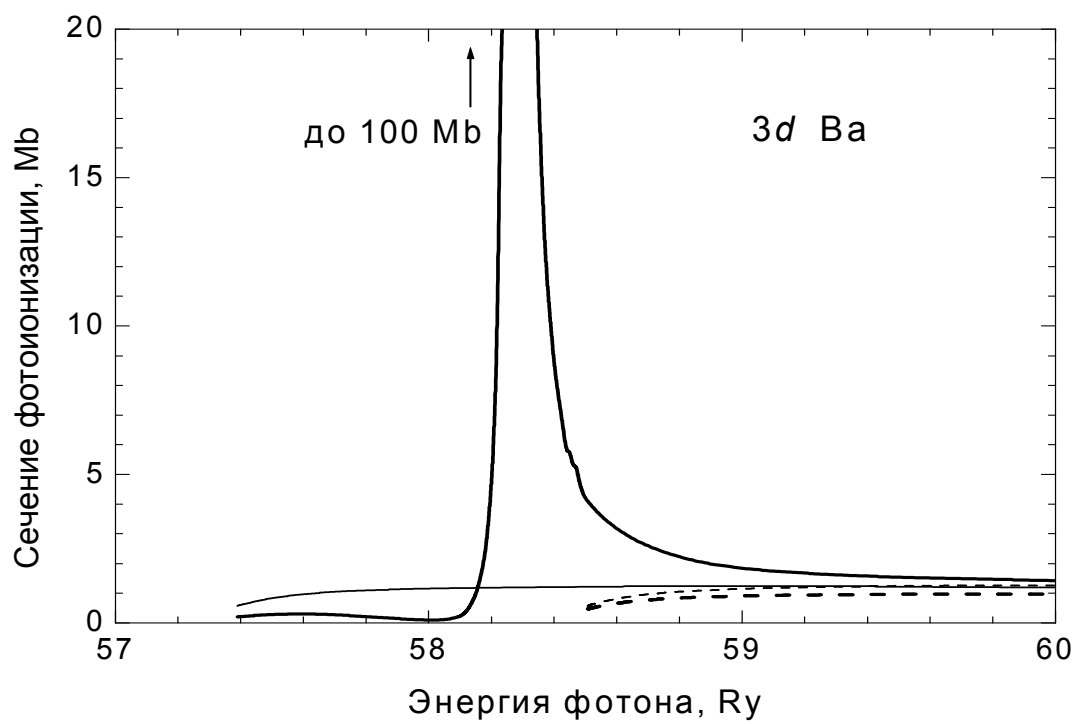


Рис.4.30

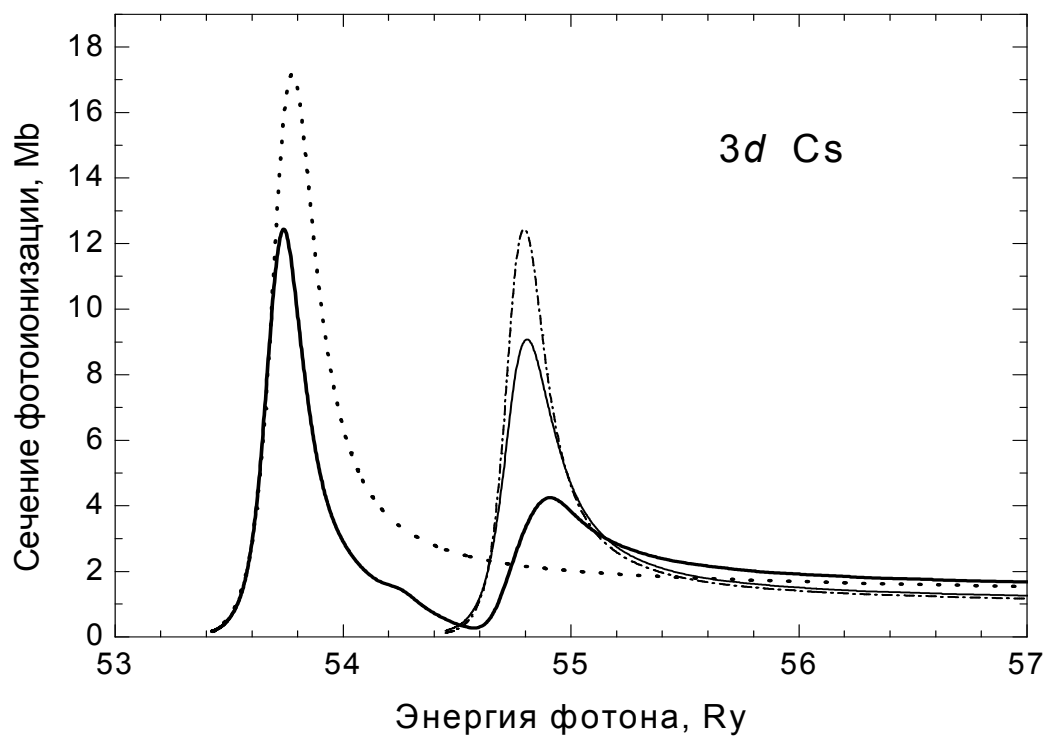


Рис. 4.31

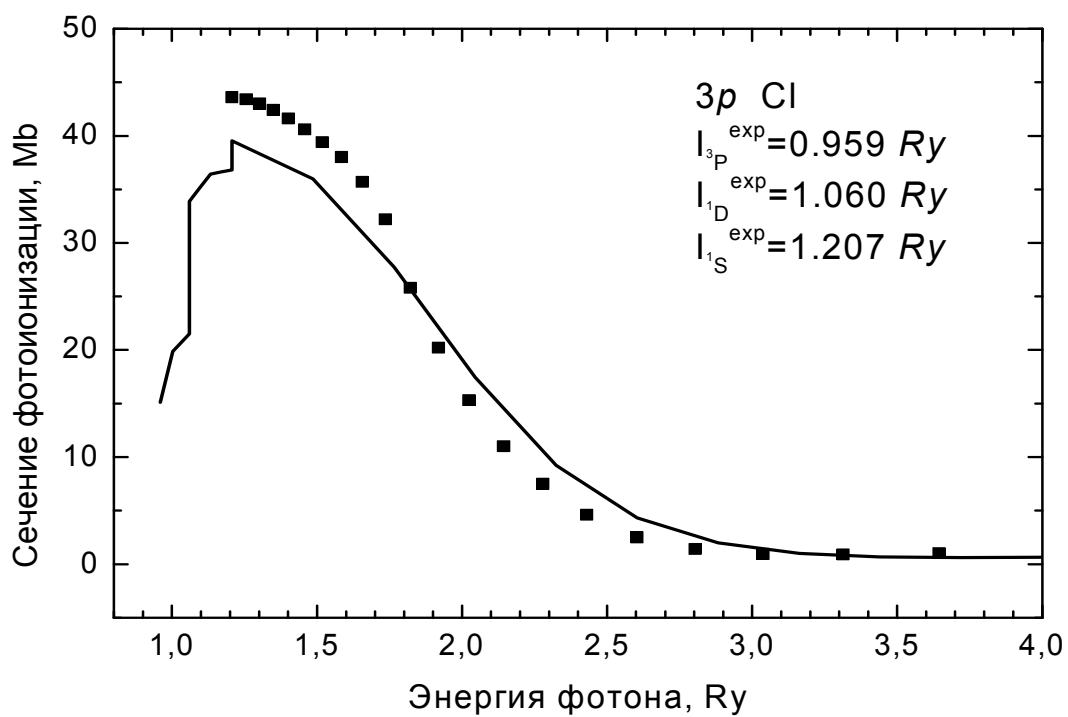


Рис. 4.32

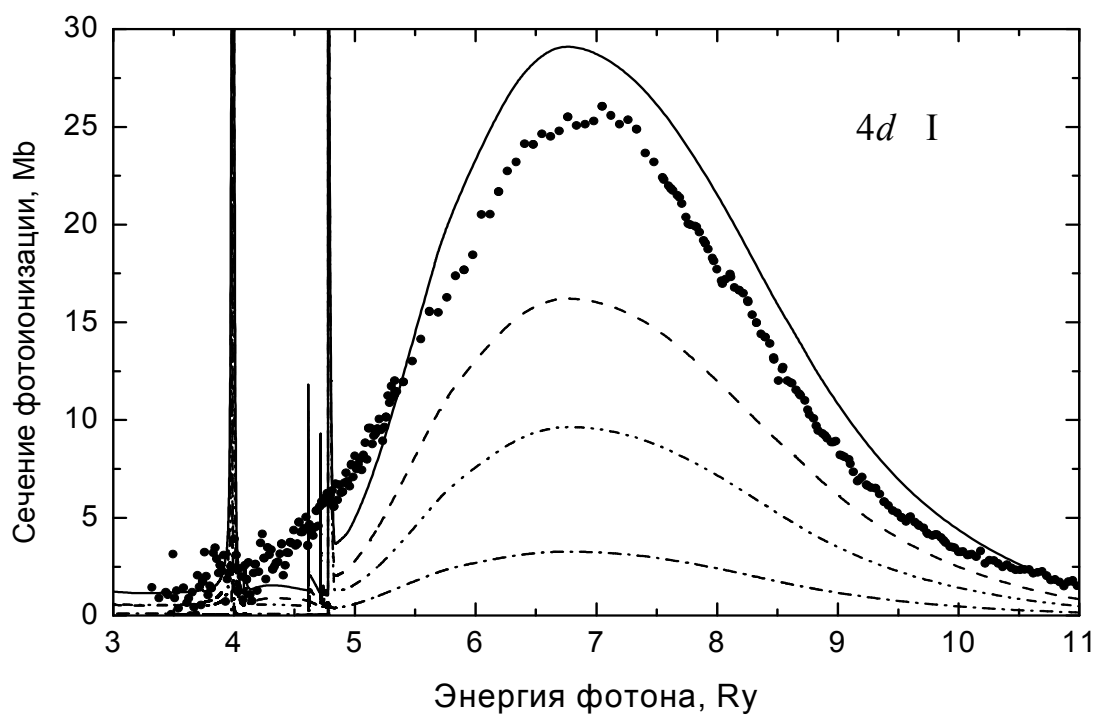


Рис 4.33

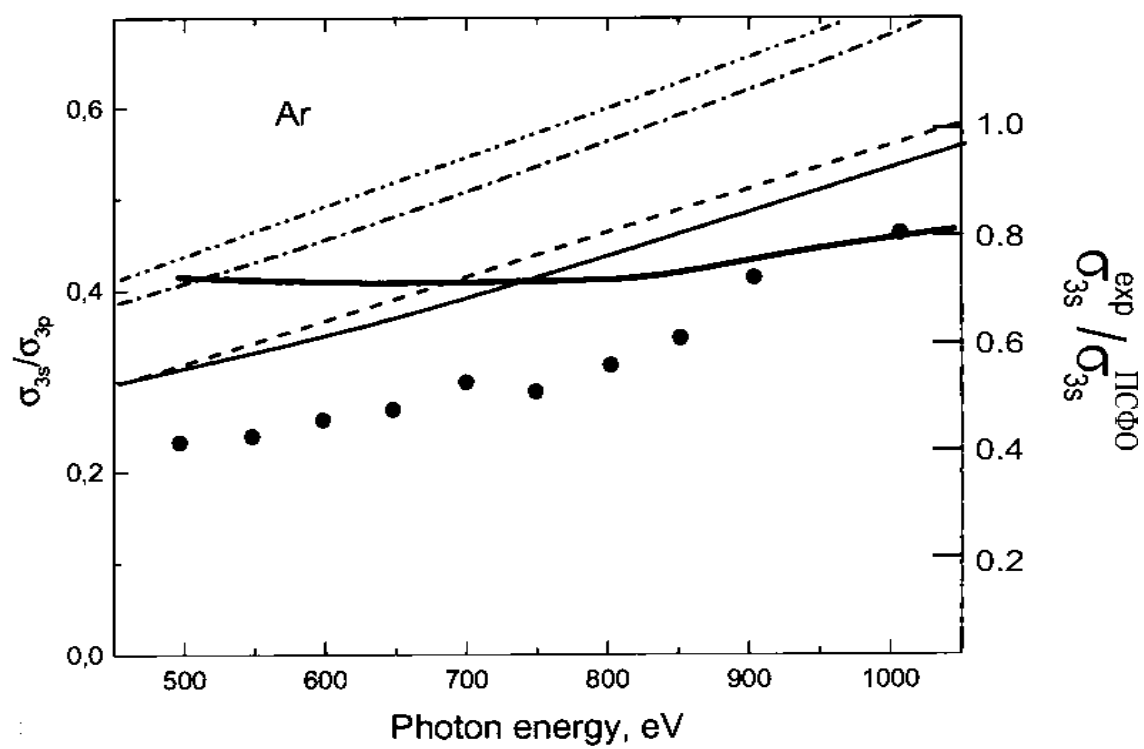


Рис.4.34

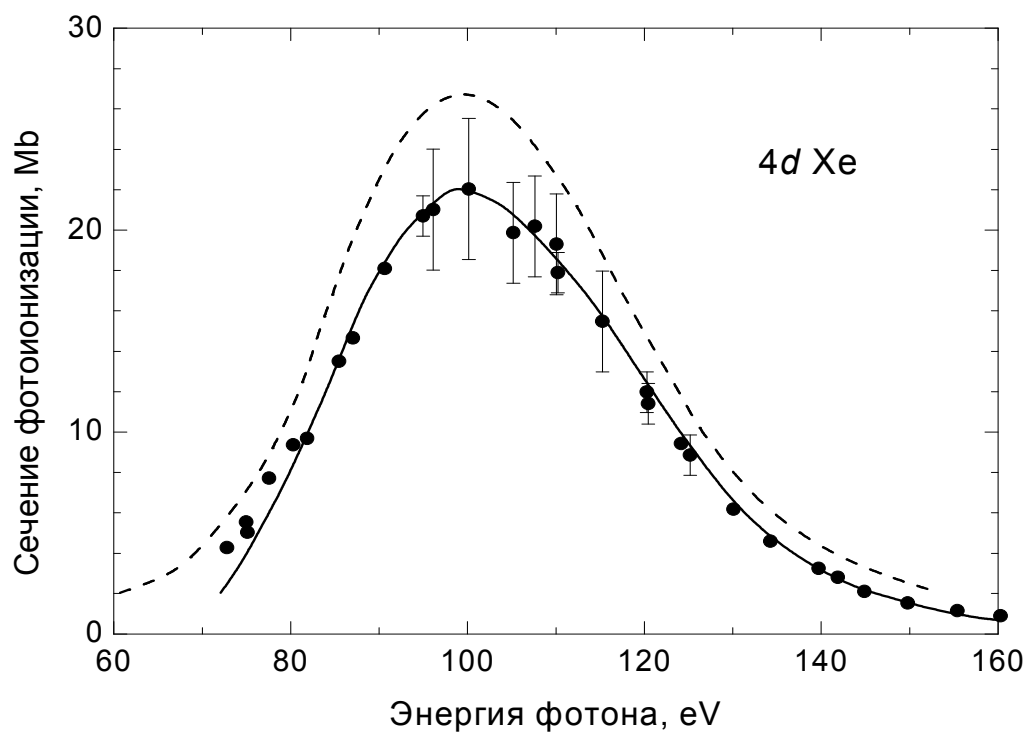


Рис. 4.35

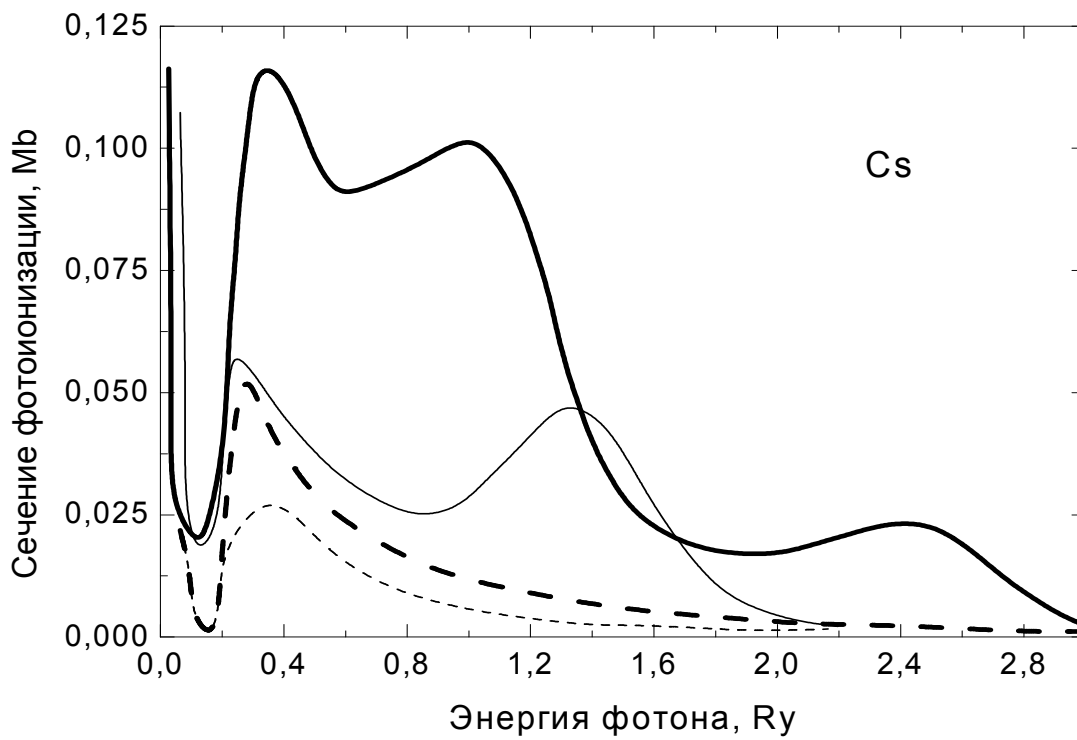


Рис. 4.36

Рис.4.1. Сечение фотоионизации **Ne**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.2. Сечение фотоионизации **Ne**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО. ХФ пороги ионизации оболочек – $I_{1s}=65.54 \text{ Ry}$, $I_{2s}=3.86 \text{ Ry}$, $I_{2p}=1.70 \text{ Ry}$.

Рис.4.3. Сечение фотоионизации наружной $3p^6$ оболочки **Ar**. пунктир –ХФ (форма длины), штрих-пунктир - ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО, точки – эксперимент [10].

Рис.4.4. Сечение фотоионизации **Kr** ($Z=36$, $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$). Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО. ХФ пороги ионизации оболочек: $I_{4p}=1.05 \text{ Ry}$, $I_{4s}=2.30 \text{ Ry}$, $I_{3d}=7.65 \text{ Ry}$, $I_{3p}=16.66 \text{ Ry}$, $I_{3s}=21.7 \text{ Ry}$.

Рис. 4.5. Сечение фотоионизации $3d$ оболочки **Kr**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.6. Сечение фотоионизации **Xe** ($Z=54$, $3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО. $I_{5p}=0.91 \text{ Ry}$, $I_{5s}=1.89 \text{ Ry}$, $I_{4d}=5.555 \text{ Ry}$, $I_{4p}=12.02 \text{ Ry}$, $I_{4s}=15.71 \text{ Ry}$, $I_{3d}=52.2 \text{ Ry}$.

Рис.4.7. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ оболочки **Xe**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО, точки - эксперимент [11].

Рис. 4.8 Сечение фотоионизации $4d^{10}$ оболочки **Xe⁺**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.9. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ оболочки **I⁺**. Пунктир – ПСФО, сплошная линия – ОПСФО, точки – эксперимент [14].

Рис.4.10. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ оболочки **I** для различных термов конечного состояния системы 2S , 2P , 2D . Пунктир – 2S , штрих-пунктир - 2P , точки – 2D , сплошная линия – сумма термов в ПСФО.

Рис.4.11. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ оболочки **I⁺⁺**. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО

Рис.4.12. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ -оболочки **La**. Пунктир – ПСФО, сплошная линия – ОПСФО, точки – эксперимент [17].

Рис.4.13. Сечение фотоионизации $4d^{10}$ -оболочки Ва. Штрих-пунктир – ПСФО, сплошная линия – ОПСФО, кружки – эксперимент [17].

Рис.4.14. Сечение фотоионизации $1s^2$ -оболочки Ar. Пунктир – ХФ, штрих-пунктир-ОПСФО, сплошная линия – ОПСФО2, кружки – эксперимент [18].

Рис. 4.15. Сечение фотоионизации $2s^2$ оболочки Ne. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис. 4.16 Сечение фотоионизации $3s^2$ оболочки Ar . Сплошная линия – ПСФО с учетом влияния $3p^6$ электронов, пунктир – ПСФО в рамках $3s \rightarrow 3p$ перехода, точки – экспериментальные данные из [22].

Рис.4.17. Сечение фотоионизации $5s^2$ оболочки Хе. Штрих-пунктир - ПСФО в рамках одного $5s \rightarrow \epsilon p$ перехода, пунктир - ПСФО с учетом влияния $5p^6$ и $4d^{10}$ электронов, сплошная линия – ОПСФО с учетом спектроскопического фактора [27], эксперимент из [10,24,25].

Рис.4.18. Сечение фотоионизации $5s^2$ -оболочки He^+ . Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.19. Сечение фотоионизации $5s^2$ -оболочки Γ^+ в окрестности гигантского резонанса Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.20. Сечение фотоионизации $5p^6$ -оболочки Хе в окрестности гигантского резонанса. Пунктир – ХФ (форма длины), штрих-пунктир – ХФ (форма скорости), сплошная линия – ПСФО.

Рис.4.21. Выход однократных ионов при поглощении фотонов атомом Хе. Сплошная линия – ПСФО, пунктир – ХФ, точки – эксперимент [10].

Рис.4.22. Выход однократных ионов при поглощении фотонов ионом He^+ . Сплошная линия – ПСФО, точки - эксперимент [31].

Рис.4.23. Выход однократных ионов при поглощении фотонов ионом Γ^+ . Сплошная линия – ОПСФО, точки - эксперимент [14].

Рис.4.24. Выход однократных ионов при поглощении фотонов ионом Γ^{++} . Сплошная линия – ОПСФО, точки - эксперимент [14].

Рис. 4.25. Сечение фотоионизации $3d^5$ Mn в окрестности резонансного $3p\downarrow \rightarrow 3d\downarrow$ “down” перехода в СП ПСФО. Штрих - пунктирная и сплошная линия - ПСФО без учета и с учетом $3p\downarrow \rightarrow 3d\downarrow$ перехода, соответственно; точки – эксперимент [41,42].

Рис.4.26. Парциальные $4f\uparrow$ (сплошная линия) и $5p\uparrow\downarrow$ (штрих-пунктир) сечения фотоионизации Eu в СП ПСФО. Теоретические результаты сдвинуты (1 eV) к положению экспериментального резонанса. Экспериментальные данные нормированы на максимум гигантского резонанса $4f$ оболочки. Экспериментальное парциальное сечение $4f$: черные квадраты – [44], кружки – [45]. Парциальное сечение $5p$: треугольники – [44].

Рис.4.27. Полное сечение фотоионизации иона Eu^+ в СП ПСФО. Теоретические результаты сдвинуты (1.5 eV) к положению экспериментального резонанса. Экспериментальные данные, полученные как сумма измеренных выходов ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} с высоким (черные квадраты) и нормальным (кружки) разрешением [46], нормированы на вычисленный максимум гигантского резонанса.

Рис.4.28. Полное сечение фотоионизации иона Eu^{++} в СП ПСФО в окрестности порогов $4d\uparrow\downarrow$ оболочек. Сплошная линия – сечение $4f\uparrow$, пунктир- $5p\uparrow\downarrow$.

Рис.4.29. Сечения фотоионизации для спин-орбитальных компонент $3d$ -подоболочки Xe . Жирная сплошная и пунктирная линии – сечения в СП ПСФО для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ соответственно, в то время как такие тонкие линии – сечения в СП ХФ. Кружки черные и открытые – экспериментальные данные для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ соответственно [54].

Рис.4.30. Сечения фотоионизации для спин-орбитальных компонент $3d$ -подоболочки Ba . Жирная сплошная и пунктирная линии – сечения в СП ПСФО для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ соответственно, в то время как такие тонкие линии – сечения в СП ХФ

Рис.4.31. Сечения фотоионизации для спин-орбитальных компонент $3d$ -подоболочки Cs . Жирная сплошная и пунктирная линии – сечения в СП ПСФО для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ соответственно, в то время как такие тонкие линии – сечения в СП ХФ

Рис.4.32. Сечение фотоионизации Cl . Сплошная линия - расчет в ПСФО, точки-эксперимент [60].

Рис.4.33. Сечение фотоионизации $4d$ оболочки йода. Пунктир - парциальное сечение для терма $2D$, штрих-пунктир- для терма $2S$, штрих-штрих-пунктир – для терма $2P$, сплошная кривая – полное сечение. Кружки - экспериментальное сечение для Γ [63].

Рис.4.34. Отношение сечений $3s$ и $3p$ оболочек Ar . Пунктир – одноэлектронное приближение, штрих-пунктир - $3s$ и $3p$ электроны взаимодействуют с $2p$, штрих-штрих-пунктир - $3s$ и $3p$ электроны взаимодействуют между собой, сплошная тонкая – учтено в ПСФО взаимодействие $3p$, $3s$, $2p$, $2s$ и $1s$ электронов, жирные точки – эксперимент

[81]. Ось справа – отношение экспериментального и ПСФО сечений фотоионизации $3s$ – электронов; $F_{3s} = 0.79$.

Рис.4.35. **Сечение однократной ионизации $4d^{10}$ оболочки Хе** [88]. Сплошная линия – ОПСФО с включением эффекта “выбивания сходу”, пунктир – ПСФО, точки – эксперимент [89].

Рис.4.36. **Сечение фотоионизации возбужденного атома Cs**. Для уровня $7s$: сплошная жирная линия – ПСФО, тонкая - ХФ; для уровня $8s$: пунктир жирный – ПСФО, тонкий пунктир - ХФ.

Литература к гл. 4

1. Амосья М.Я., Чернышева Л.В. Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983.
2. Амосья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В. ЖЭТФ 1971. Т. 60. С. 160-174.
3. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A. Case Studies in Atomic Physics. 1975. Т. 5. С. 47-179.
4. Амосья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К. ЖЭТФ 1983. Т. 85. С. 115-123.
5. Уровни энергий и вероятности переходов в атомах и ионах / Амосья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Рискеев Т.Т. М.: АН СССР, Научный совет по спектроскопии, 1983. С.5-28.
6. Амосья М.Я., Иванов В.К. Успехи Физических Наук. 1987, Т. 152. С. 185- 230.
7. VUV and Soft X-ray Photoionization. Ed. U. Becker and D. A. Shirley / Amusia M.Ya. N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P. 1-46.
8. Лукирский А.П., Брытов И.А., Зимкина Т.М. Опт. Спектроскопия 1964. Т. 17. С. 438-445; Ederer D. L. Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 760-763.
9. Yan M., Sadeghpur H.R., Dalgarno A. Astrophys. J. 1998. V. 496. P. 1044-1050.
10. West J.B., Woodruff P.R., Codling K., Houlgate R.G. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1976. V. 9. P. 407-410.
11. Haensel R., Keitel G., Kosuch N., Nielsen U., and Schreiber P. J. De Physique 1971. V. 32-C4. P. 236-245.
12. O'Sullivan G., Guinness C. Mc., Costello J.T., Kennedy E.T., Weinmann B. Phys. Rev. A. 1996. V. 53. P. 3211-3224.
13. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T. Phys. Rev. A 2001. V. 61. P. 020701-020704.
14. Kiildsen H., Andersen P., Folkmann F., Knudsen H., Kristensen B., West J.B., Andersen T. Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 020702(R).
15. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Manson S.T. Phys. Rev. A 2002, V. 65, n.3, p.p. 032714 – 1-4
16. Амосья М.Я., Иванов В.К., Шейнерман С.А., Шефтель С.И. ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 910-923.
17. Vacuum Ultraviolet Radiation Physics / Rabe A., Radler K., Wolf H.-W. Pergamon & Vieweg, 1974. P. 247.
18. Shnopper H. W. Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 2558-2560.
19. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Kupchenko V.A. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14 P. L667-L671.

20. Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.. ЖЭТФ 1974. Т. 66. С. 1537-1549.
21. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 361-362.
22. *Tan K. H., Brion C. E. J.* Electron Spectr. Rel. Phenom. 1978. V. 13. P. 77-82.
23. Иванов В.К., Медведев С.Ю., Соснивкер В.А. Опт. Спектр. 1985. Т. 58. С. 749-755.
24. *Samson J. A.R., Gardner J.L.* Phys. Rev. Lett. 1974. V. 33. P. 671-674.
25. *Adam M.Y., Wulleumier F., Sandner N., Krummacher S., Schmidt V., Mehlhorn W.* Japan J. Appl. Phys. 1978. V. 17. P. 170-180.
26. *Adam M.Y., Wulleumier F., Krummacher S., Sandner N., Schmidt V., Mehlhorn W. J.* Electr. Spectr. 1979. V. 13 P. 77-84.
27. *Amusia M.Ya.* Adv. At. Mol. Phys. 1981. V. 17. P. 1-54.
28. Амусья М.Я. Известия АН СССР, сер. физ. 1981. Т. 45, № 12. С. 2242-2252.
29. *Amusia M. Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A 1973. V. 43. P. 243-244.
30. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. L37-L42.
31. *Koizumi K. et al* 1997. Phys. Scr. 1997. V.73. P. 131- 142.
32. *Amusia M.Ya., Sheftel S.I.* Phys. Lett. A. 1976. V. 55. P. 469-472.
33. Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К., Шефтель С.И. М.: Изд. МГУ, 1981. С. 235-242.
34. Амусья М.Я., Шефтель С.И., Чернышева Л.В. ЖТФ 1981. Т. 11. С. 2441-2443.
35. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K., Kupchenko V. A. Z.* Phys. D- Atoms, Molecules and Clusters. 1989. V. 14. P. 215-217.
36. *Koble U., Kiernan L., Costello J.T., Mosnier J.-P., Kennedy E.T., Ivanov V.K., Kupchenko V.A., Shendrik M.S.* Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74, N 12. P. 2188-2191.
37. *Amusia M. Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett A. 1981. V. 82. P. 407-410.
38. *Amusia M.Ya., Kheifets A. S.* Phys. Lett. A. 1982. V. 89, N 9. P. 437-410.
Автоионизационные явления в атомах. Труды II научного семинара / Амусья М. Я., Хейфец А. С. М.: Изд. МГУ, 1981. С. 110-117.
39. *Van Kampen P., O'Sullivan G., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Costello J.T., Kennedy E.T.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78, N 16. P. 3082-3085.

40. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V.* J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1981. V. 14, N 2. P L19-L23.
41. *Bruhn R., Schmidt E., Schroder H., Sonntag B.* Phys.Lett. A. 1982. V. 90, P. 41-44.
42. *Kobrin P.H., Becker U., Truesdale C.M., Lindle D. W., Kerkhoff H.G., Shirley D.A.* J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 1984. V. 34. P. 129-139.
43. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Ivanov V.K.* Radiation Physics and Chem. 2000. V. 59. P. 137-143.
44. *Becker U., Kerkhoff H.G., Lindle D.W., Kobrin P.H., Ferret T.A., Truesdale C.M., Shirley D.A.* Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2858-2864.
45. *Richter M., Meyer M., Pahler M., Raven E.V., Sonntag B.* Phys. Rev. A. 1989. V. 40. P. 7007-7019.
46. *Kojima T.M., Oura M., Itoh Y. et al.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.1998. V. 31. P. 1463-1468.
47. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. N 9, 093002/1-4.
48. *Fano U.* Comments on Atomic and Molecular Physics. 1971. V. 2. P. 37-55.
49. *Fano U.* Phys. Rev.1969. V. 178. P. 131-140. *ibid* V.184. P. 250-261.
50. *Kessler J.* Rev. Mod. Phys.1969. V. 41 P. 3-15.
51. *Dehmer J. L., Dill D.* Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1049-1052.
52. *Schmidt V.* Rep. Prog. Phys., 1992. V. 55. P. 1483-1659.
53. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Starace A. F., Manson S. T.* N.-Y.-London: Plenum Press,1996. P. 81-104.
54. *Kivimaki A., Hergenhahn U., Kempgens B., Hentges R., Piancastelli M. N., Maier K., Ruedel A, Tulkki J. J., Bradshaw A. M.* Phys. Rev. A. 2000. V. **63**, 012716.
55. *VUV and Soft X-ray Photoionization*, eds. U. Becker and D. Shirley / *Amusia M. Ya.* N.-Y.-London: Plenum Press, 1996. P.1-46.
56. *Carlson T. A.* Photoelectron and Auger Spectroscopy. N.-Y.: Plenum Press, 1975
57. *Johnson W. R., Lin C. D., Cheng K. T., Lee C. M.* Phys. Scr., 1980. V. 21. P. 409-419.
58. *Radojevich V., Davidovich D.M., Amusia M.Ya.* Phys. Rev. A. 2004. V. 67. N 022719.
59. *Черепков Н.А, Чернышева Л.В.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41, N 12. С. 2518-2528.
60. *Samson J. A.R., Shefer Y., Angel G.C.* Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 2020-2024.
61. *Starace A.F and Armstrong L.* J. Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1850-1862.

62. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Manson S.T.* Phys. Rev. A 2000. V. 61. P. 020701-4.
63. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Hansen J. E., Kitajima M., Andersen T. J.* Phys. B. 2002. V. 35. P. 2845-2856.
64. *Hall H.* Rev. Mod. Phys. 1934. V. 8. P. 358.
65. *Bethe H. A., Salpeter E. E.* Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms. Berlin: Springer-Verlag, 1958
66. Handbuch der Physik, edited by W. Mehlhorn / *Starace A. F.* Berlin: Springer- Verlag, 1982. V. 31. P. 46.
67. Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook, edited by G. W. F. Drake / *Starace A. F.* Woodbury, N.-Y.: AIP Press, 1996. P. 305-320.
68. Atomic Inner-Shell Processes, edited by B. Crasemann / *Cooper J. W.* N.-Y.: Academic Press, 1975. V. 1. P. 170-181.
69. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, ed. by C. R. Brundle and A. D. Baker / *Manson S. T. and Dill D.* N.-Y.: Academic Press, 1978. V. 2, P. 186-188.
70. *Dias E. W. B., Chakraborty H. S., Deshmukh P. C., Manson S. T., Hemmers O., Glans P., Hansen D. L., Wang H., Whitfield S. B., Lindle D. W., Wehlitz R., Levin J. C., Sellin I. A., Perera R. C. C.* Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 4553-4556.
71. X-99 Abstracts of Papers / *Amusia M. Ya., Manson S. T.* Argonne, Illinois, 1999. P. 156.
72. *Drukarev E.G., Avdonina N.B., Pratt R. H.* Bull. Am. Phys. Soc. 1999. V. 44. P. 132-138.
73. Материалы всесоюзного семинара по теории атомов и атомных спектров. / *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Том 1. Рига, 1974. С.8-10.
74. *Amusia M.Ya., Avdonina N.B., Drukarev E.G., Manson S.T., Pratt R. H.* Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, N 22. P. 4703-4706.
75. *Berkowitz J.* Photabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy, N.-Y.: Academic Press, 1979.
76. *Yan M., Sadedhpour H. R., Dalgarno A.* Astrophys. J., 1998. V. 496. P. 1044-1050.
77. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 1619-1628.
78. *Pratt R. H.* Phys. Rev. 1964. V. 133. P. 1090-1101.
79. *Fano U., Rau A. R. P.* Phys. Rev. 1967. V. 162. P. 68.

80. Амусья М. Я. Известия АН СССР, серия физ. 1981. Т. 45, N 12. С. 2242-2254.
81. Амусья М. Я. Известия АН СССР, серия физ. 1984. Т. 48, N 4, С. 642-650.
82. Hansen D. L., Hemmers O., Wang H. et al. Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R2641-R2652.
83. Drukarev E. G. Phys. Rev. A 1995. V. 52. P. 3910-3922.
84. Amusia M. Ya., Gorshkov V. G., Drukarev E. G., Kazachkov M. P. J. Phys. B. 1975. V. 8. P. 1248-1266.
85. Krivec R., Amusia M. Ya., Mandelzweig V. B. Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 064701, ibid, 2001. V. 63, N 052708.
86. Amusia M. Ya., Drukarev E. G., Krivec R., Mandelzweig V. B. Phys. Rev. A. 2003. V. 66. N 052706.
87. Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Цемехман К. Л. Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53, № 9. С. 1672-1676.
88. Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Tsemekhman K. L., Tsemekhman V. L. J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 393-402.
89. Kammerling B., Kossman H., Schmidt V. J. Phys. B 1989. V. 22. P. 841-854.
90. Amusia M. Ya., Kuchiev M. Yu., Sheinerman S. A., Sheftel S.I. J. Phys. B 1977. V. 10. P. L535-539.
91. Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А. УФН, 1989. Т. 158, вып. 3, С. 353-370.
92. Drukarev E. G., Avdonina N. B., Pratt R. H. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. 1-13.
93. Kornberg M. A., Miraglia J. E. Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. R1743-R1752.
94. Yakhontov V. L., Amusia M. Ya. Phys. Lett. A 1996. V. 221. P. 328-334.
95. Yakhontov V. L., Amusia M. Ya. Phys. Rev. A 1997. V. 55, N 3. P. 1952-1961.
96. Warczak A. et al. Nuclear Instruments and Methods. 1995. V 98. P. 303-315.
97. Амусья М. Я., Ли И. С., Шефтель С. И. Известия. АН СССР, серия физ. 1977. Т. 12. С. 2529-2537.
98. Авдоница Н. Б., Амусья М. Я. ЖТФ 1988. Т. 60, С. 66-72.
99. Амусья М. Я., Черепков Н. А., Шаниро С. Г. ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 889-898.

5. Многоэлектронные эффекты в исследовании фотоэлектронов

5.1 Угловое распределение фотоэлектронов

В дипольном приближении угловое распределение фотоэлектронов, возникающих при ионизации неполяризованным светом, описывается формулой [АМ, АМУ, АЧ]:

$$\frac{d\sigma_i(\omega)}{d\Omega} = \sigma_i(\omega) \left[1 - \frac{\beta_i(\omega)}{2} P_2(\cos \theta) \right], \quad (5.1)$$

где $\sigma_i(\omega)$ есть сечение фотоионизации i -ой оболочки, определяемое i -м членом в сумме по i в (4.1), $P_l(\cos \theta)$ - полином Лежандра, зависящий от угла вылета фотоэлектрона θ относительно направления потока фотонов, а $\beta_i(\omega)$ есть так называемый параметр угловой анизотропии. Он выражается через приведенные дипольные матричные элементы (4.2) в одноэлектронном приближении

$$\langle nl \| \hat{d} \| \epsilon, l \pm 1 \rangle = (-1)^{l_{>}} \sqrt{l_{>}} \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{\epsilon l \pm 1}(r) dr \equiv d_{l \pm 1}$$

($l_{>} = l+1$ для перехода в состояние $l+1$ и $l_{>} = l$ для перехода в состояние $l-1$) следующим образом

$$\beta_{nl}(\omega) = \frac{1}{(2l+1)[d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2]} \left[(l-1)d_{l-1}^2 + (l+2)d_{l+1}^2 - 6\sqrt{l(l+1)}d_{l-1}d_{l+1} \cos(\delta_{l-1} - \delta_{l+1}) \right] \quad (5.2)$$

Здесь $\delta_{l \pm 1}(\epsilon)$ - фаза фотоэлектрона, ϵ - его энергия, $\epsilon = \omega - I_{nl}$, а I_{nl} - потенциал ионизации оболочки. Параметр $\beta_{nl}(\omega)$ с учетом многоэлектронных корреляций в ПСФО (или ОПСФО) выражается через дипольные матричные элементы $\langle \epsilon, l \pm 1 \| \hat{D}(\omega) \| nl \rangle \equiv D_{l \pm 1}$, которые в ПСФО становятся комплексными величинами, поэтому выражение (5.2) усложняется

$$\begin{aligned} \beta_{nl}(\epsilon) = & \frac{1}{(2l+1)[|D_{l-1}|^2 + |D_{l+1}|^2]} \{ (l-1)|D_{l-1}|^2 + (l+2)|D_{l+1}|^2 + \\ & + 6\sqrt{l(l+1)}[(\operatorname{Re} D_{l-1} \operatorname{Re} D_{l+1} + \operatorname{Im} D_{l-1} \operatorname{Im} D_{l+1}) \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) - \\ & - (\operatorname{Re} D_{l-1} \operatorname{Im} D_{l+1} - \operatorname{Im} D_{l-1} \operatorname{Re} D_{l+1}) \sin(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})] \}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Конкретные расчеты проводились в ХФ, ПСФО, ОПСФО [1-3]. Зависимость β_i от энергии ω для подоболочек с $l > 0$ довольно сложная, и параметр $\beta_i(\omega)$ есть, вообще говоря, осциллирующая функция, значения которой, как можно увидеть из (5.2),

ограничены лишь общим условием $-1 \leq \beta_i(\omega) \leq 2$. Параметр $\beta_i(\omega)$ чувствителен к влиянию многоэлектронных корреляций, притом не только в амплитуде фотопоглощения так называемого “главного” (или сильного) перехода $nl \rightarrow \varepsilon, l+1$, но и “второстепенного” (или слабого) перехода $nl \rightarrow \varepsilon, l-1$, поскольку содержит интерференционный член с произведением соответствующих матричных элементов, тогда как в сечение $\sigma_{nl}(\omega)$ входят лишь квадраты их модулей. В качестве иллюстрации на рис.5.1 представлен параметр $\beta_{3p}(\omega)$ для Ag [3]. Видно, что ПСФО позволяет добиться весьма хорошего согласия с данными эксперимента [4,5].

Межоболочечные корреляции сильно сказываются на зависимости β_i от ω [4,6]. Хорошим примером здесь может служить параметр анизотропии $5p^6$ электронов в Хе, приведенный на рис. 5.2. В этом случае учет воздействия гигантского резонанса - возбуждений $4d$ электронов - качественно изменяет поведение параметра $\beta_{5p}(\omega)$, в котором появляется дополнительная осцилляция [3]. Сравнение с экспериментом [7-10] демонстрирует высокое качество расчета.

Проявление многочастичных корреляций в параметре угловой анизотропии обнаружено практически для всех многоэлектронных оболочек во всех средних и тяжелых атомах и ионах.

Весьма существенна роль корреляционных эффектов для s электронов. В нерелятивистском приближении параметр $\beta_{ns}(\omega)$ для них не зависит от ω и равен 2, что прямо следует из нерелятивистского выражения для $\beta_{ns}(\omega)$ (5.2). Независимость β_{ns} от ω устраняется при даже весьма грубом учете релятивистского эффекта - разницы в волновых функциях вылетающего фотоэлектрона $\varepsilon p_{1/2}$ и $\varepsilon p_{3/2}$ с полными угловыми моментами $j = 1/2$ и $j = 3/2$ соответственно. В результате под определенным углом θ приходит не одна электронная волна, а две, $\varepsilon p_{1/2}$ и $\varepsilon p_{3/2}$, с разными вероятностями, определяемыми амплитудами $\langle \varepsilon, p_{1/2} | \hat{D}(\omega) | ns \rangle$ и $\langle \varepsilon, p_{3/2} | \hat{D}(\omega) | ns \rangle$. Эти две волны интерферируют, и при этом может возникать существенная зависимость β_{ns} от энергии кванта ω .

Выражение для $\beta_{ns}(\omega)$ через матричные элементы фотопоглощения имеет весьма простой вид [АМ, АМУ]

$$\beta_{ns}(\omega) = \frac{|D_{3/2}(\omega)|^2 + 2\sqrt{2}|D_{1/2}(\omega)||D_{3/2}(\omega)|\cos(\Delta_{1/2} - \Delta_{3/2})}{|D_{3/2}(\omega)|^2 + |D_{1/2}(\omega)|^2}, \quad (5.4)$$

где амплитуды комплексны $D_{3/2(1/2)}(\omega) = |D_{3/2(1/2)}(\omega)|\exp(i\xi_{3/2(1/2)}(\omega))$, $\Delta_{3/2(1/2)} = \delta_{3/2(1/2)} + \xi_{3/2(1/2)}(\omega)$, а $\delta_{3/2(1/2)}$ - фаза рассеяния электронной волны с полным моментом $j = 3/2$ ($1/2$). Матричные элементы $D_{3/2(1/2)}(\omega)$ находятся решением уравнения (3.17).

Эффект отличия $\beta_s(\omega)$ от постоянного нерелятивистского значения $\beta_i = 2$ был впервые обнаружен в работе [11] в применении к 5s электронам Хе. Поскольку ПСФО есть нерелятивистское приближение, в нем нельзя получить значения матричных элементов $D_{3/2(1/2)}(\omega)$. Поэтому были использованы результаты релятивистского одночастичного приближения Дирака - Слетера. Из анализа поведения матричных элементов в нем было получено полуэмпирическое соотношение $d_{3/2}(\omega) = 0.75 \cdot d_{1/2}(\omega - \eta)$, где $\eta = 0.35$ Ry. Это соотношение и было использовано для получения $D_{3/2(1/2)}(\omega)$ из нерелятивистской амплитуды, определенной в ПСФО.

Оказалось, что β_{5s} очень существенно изменяется при учете межоболочечных корреляций в ПСФО - воздействии $5p^6$ и $4d^{10}$ электронов на ионизацию электронов из $5s^2$ оболочки, приобретая глубокий минимум при $\omega \approx 2.5$ Ry. Сказанное иллюстрируется на рис.5.3. Экспериментальные данные [12] полностью подтверждают предсказанное существование минимума, который оказывается, однако, заметно менее глубоким. Отличие от эксперимента в значительной мере устраняется при вычислении $\beta_{5s}(\omega)$ с помощью полностью релятивистской версии ПСФО – РПСФ [13], развитой на основе работ авторов данной книги.

Интересные особенности возникают в параметре угловой анизотропии для атомов с полузаполненными оболочками, где сильно влияние гигантского автоионизационного резонанса. В качестве примера на рис 5.4 приводится параметр угловой анизотропии $\beta_{3d}(\omega)$ 3d электронов в свободном ионе Mn^+ [14]. Видно, что учет взаимодействия с возбуждением сравнительно глубокого электрона приводит к сильному многоэлектронному эффекту - осцилляции в параметре β , который полностью отсутствует в пренебрежении влиянием $3p \rightarrow 3d$ перехода.

5.2. Недипольные поправки к угловому распределению

С ростом энергии фотона ω дипольное приближение, в рамках которого обычно рассматривается процесс фотоионизации атома, начинает нарушаться, и недипольные поправки играют все большую роль. При не слишком больших энергиях ω главными недипольными поправками являются те, которые обусловлены наличием импульса фотона. С его учетом оператор взаимодействия электрона с электромагнитным полем определяется в форме «скорости» не выражением $\hat{d}^\nabla = \vec{e} \vec{\nabla}$ (4.3), а более общим выражением:

$$\hat{d}^\nabla = e^{i\vec{k}\vec{r}} (\vec{e} \vec{\nabla}), \quad (5.5)$$

Аналогично оператор в форме «длины» вместо выражения $\hat{d}^r = \omega \vec{e} \vec{r}$ (4.3) имеет вид:

$$\hat{d}^r = \omega e^{i\vec{k}\vec{r}} (\vec{e} \vec{r}), \quad (5.6)$$

где $k = \omega / c$ есть импульс фотона. Порядок величины недипольных поправок характеризуется безразмерным множителем ka_i , где k - импульс фотона и a_i - радиус ионизуемой i -ой оболочки. Если ka_i заметно меньше единицы, то вместо выражений (5.5) и (5.6) достаточно точны следующие выражения для операторов \hat{d}_k^∇ и \hat{d}_k^r , учитывающие поправки первого порядка по степеням ka_i :

$$\begin{aligned} \hat{d}^\nabla &= (\vec{e} \vec{\nabla}) + i(\vec{k} \vec{r})(\vec{e} \vec{\nabla}), \\ \hat{d}^r &= \omega [(\vec{e} \vec{r}) + i(\vec{k} \vec{r})(\vec{e} \vec{r})] \end{aligned} \quad (5.7)$$

Заметим, что выражения для оператора \hat{d} приводятся в (5.5) и (5.6) в несколько упрощенной форме. Точные выражения можно найти в цитируемых далее оригинальных работах. Дополнительные, по сравнению с (4.3), члены в операторах (5.5), (5.6) приводят к тому, что отличными от нуля оказываются не только дипольные амплитуды с изменением углового момента электрона на единицу $l_i \rightarrow l_i \pm 1$, но и квадрупольные матричные элементы, для которых угловой момент изменяется на два или вообще не изменяется, т.е. матричные элементы с $l_i \rightarrow l_i \pm 2, 0$.

В полных сечениях фотоионизации i -оболочки дипольные и квадрупольные члены в (5.7) не интерферируют, так что второй член в (5.7) приводит к поправкам порядка $(ka_i)^2$, и при $(ka_i) \ll 1$ его вклад в сечение гораздо меньше, чем в угловое распределение. В угловом распределении фотоэлектронов $d\sigma_i / d\Omega$ поправки, связанные с наличием членов $(\vec{k} \vec{r})$ в операторах \hat{d}^∇ и \hat{d}^r , порядка ka_i , т.е. значительно

больше, чем в сечении σ_i . В результате, изучение $d\sigma_i/d\Omega$ позволяет исследовать роль электронных корреляций не только в дипольном, но и квадрупольном переходах.

Выражение для дифференциального сечения $d\sigma_i/d\Omega$ с учетом недипольных поправок в (5.2) для неполяризованного света может быть представлено в виде [15,16]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} \left\{ 1 - \frac{\beta_{nl}(\omega)}{2} P_2(\cos \theta) + \frac{\omega}{c} [\gamma_{nl}(\omega) P_1(\cos \theta) + \eta_{nl}(\omega) P_3(\cos \theta)] \right\} \quad (5.8)$$

где $\beta_{nl}(\omega)$ - параметр угловой анизотропии, входящий в (5.1), $P_i(\cos \theta)$ с $i=1,2,3$ - полиномы Лежандра, $\gamma_{nl}(\omega)$ и $\eta_{nl}(\omega)$ - недипольные параметры угловой анизотропии. В одноэлектронном приближении $\gamma_{nl}(\omega)$ и $\eta_{nl}(\omega)$ выражаются через дипольные $l_i \rightarrow l' = l_i \pm 1$ и квадрупольные $l_i \rightarrow l' = l_i \pm 2, 0$ матричные элементы $\langle \epsilon, l' | \hat{d}_k^{\nabla, r} | nl_i \rangle$.

В эксперименте обычно используются источники линейно поляризованного излучения. В этом случае вместо (5.6) применяется выражение несколько иного вида [17,18]:

$$\frac{d\sigma_{nl}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}(\omega)}{4\pi} \{ 1 + \beta_{nl}(\omega) P_2(\cos \vartheta) + [\delta_{nl}^C(\omega) + \gamma_{nl}^C(\omega) \cos^2 \vartheta] \sin \vartheta \cos \Phi \}. \quad (5.9)$$

Здесь ϑ - полярный угол между векторами скорости фотоэлектрона \vec{v} и поляризации фотона \vec{e} , а Φ есть азимутальный угол, определённый проекцией скорости \vec{v} в плоскости, перпендикулярной \vec{e} и содержащей вектор распространения фотона. Недипольные параметры в (5.8) и (5.9) связаны простыми соотношениями

$$\gamma_{nl}^C/5 + \delta_{nl}^C = k\gamma_{nl}, \quad \gamma_{nl}^C/5 = -k\eta. \quad (5.10)$$

Результаты вычислений недипольных параметров, представленные ниже, получены как по формуле (5.8), так и по формуле (5.9).

Соответствующие выражения для $\gamma_{nl}(\omega)$ и $\eta_{nl}(\omega)$ в общем виде достаточно громоздкие:

$$\begin{aligned} \gamma_{nl}(\omega) = & \frac{3}{5[l d_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]} \left\{ \frac{l+1}{2l+3} [3(l+2)q_{l+2}d_{l+1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l+1}) - l q_l d_{l+1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l+1})] - \right. \\ & \left. - \frac{l}{2l+1} [3(l-1)q_{l-2}d_{l-1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l-1}) - (l+1)q_l d_{l-1} \cos(\delta_l - \delta_{l-1})] \right\} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned}
\eta_{nl}(\omega) = & \frac{3}{5[l d_{l-1}^2 + (l+1)d_{l+1}^2]} \left\{ \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+1)(2l+3)} q_{l+2} [5l d_{l-1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l-1}) - \right. \\
& - (l+3) d_{l+1} \cos(\delta_{l+2} - \delta_{l-1})] - \frac{(l-1)l}{(2l+1)(2l+1)} q_{l-2} \times \\
& \times [5(l+1) d_{l+1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l+1}) - (l-2) d_{l-1} \cos(\delta_{l-2} - \delta_{l-1})] + \\
& \left. + 2 \frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)} q_l [(l+2) d_{l+1} \cos(\delta_l - \delta_{l+1}) - (l-1) d_{l-1} \cos(\delta_l - \delta_{l-1})] \right\}.
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Здесь, в отличие от (5.3), большая компактность достигается, если матричные элементы в r -форме $d_{l\pm 1}$ определяются из (3.6), тогда как квадрупольные матричные элементы $q_{l\pm 2,0}$ в r -форме даются уравнением

$$q_{l\pm 2,0} = \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}(r) r^2 P_{\epsilon l\pm 2,0}(r) dr. \tag{5.13}$$

Учтем многоэлектронные корреляции при вычислении недипольных параметров. Соответствующие выражения для $\gamma_{nl}(\omega)$ и $\eta_{nl}(\omega)$ в ПСФО могут быть получены из (5.11) и (5.12) при использовании следующих подстановок

$$\begin{aligned}
d_{l\pm 1} q_{l\pm 2,0} \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) \rightarrow & [(Re D_{l\pm 1} Re Q_{l\pm 2,0} + Im D_{l\pm 1} Im Q_{l\pm 2,0}) \cos(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1}) - \\
& - (Re D_{l\pm 1} Im Q_{l\pm 2,0} - Im D_{l\pm 1} Re Q_{l\pm 2,0}) \sin(\delta_{l\pm 2,0} - \delta_{l\pm 1})], \\
d_{l\pm 1}^2 \rightarrow & Re D_{l\pm 1}^2 + Im D_{l\pm 1}^2.
\end{aligned} \tag{5.14}$$

Квадрупольные матричные элементы $Q_{l\pm 2,0}$ получаются из решения радиальной части квадрупольного ПСФО уравнения, подобного уравнению (3.17)

$$\langle v_2 | Q(\omega) | v_1 \rangle = \langle v_2 | \hat{q} | v_1 \rangle + \sum_{v_3, v_4} \frac{\langle v_3 | Q(\omega) | v_4 \rangle (n_{v_4} - n_{v_3}) \langle v_4 v_2 | U | v_3 v_1 \rangle}{\epsilon_{v_4} - \epsilon_{v_3} + \omega + i\eta(1 - 2n_{v_3})}. \tag{5.15}$$

Здесь в r -форме $\hat{q} = r^2 P_2(\cos \theta)$. Численная процедура для решения уравнения (5.15) подобна процедуре решения уравнения для дипольной компоненты. Это уравнение может быть обобщено для учета перестройки и релаксации таким же образом, как и уравнения для дипольной компоненты.

Выражения для недипольных параметров впервые были получены в работах [17,18]. Для s оболочек выражение (5.12) резко упрощается:

$$\gamma_{nl}(\omega) = -\eta_{nl}(\omega) = \frac{6q_2}{5d_1} \cos(\delta_d - \delta_p), \tag{5.16}$$

где $d_1(q_2)$ - дипольный (квадрупольный) матричный элемент $\langle \epsilon, p(d) | d(q) | ns \rangle$, а $\delta_{p(d)}$ - фаза рассеяния $p(d)$ -фотоэлектрона. Для того, чтобы учесть многоэлектронные

корреляции, следует решить уравнение (3.17) отдельно для дипольных и для квадрупольных матричных элементов.

Прежде чем обсуждать результаты ХФ и ПСФО вычислений недипольных параметров, оценим их значения и приведём результаты расчётов в простейшем одночастичном приближении – водородоподобном. Оценим величину $\gamma_{nl}(\omega)$, определяемую в (5.11). Около порога ионизации отношение q_2/d_1 можно оценить, как $q_2/d_1 \sim a_{ns}$, где a_{ns} есть радиус ионизируемой оболочки, так что у порога вклад недипольного параметра, согласно (5.16), определяется соотношением

$$\frac{\omega}{c} \gamma_{ns} \sim \frac{\omega}{c} a_{ns} = k a_{ns} \quad (5.17)$$

Для внешних оболочек $\omega \approx 1$, $a_{ns} \approx 1$ и $\gamma_{nl}(\omega) \approx 1/137$. Простейшее водородное приближение, т. е. чисто кулоновского поля ядра с зарядом Z , даёт ещё много меньшее значение. Действительно, в этом случае имеем

$$\frac{q_2^K}{d_1^K} = \frac{2\sqrt{Z^2 + 4v^2}}{Z^2 + v^2}, \quad (5.18)$$

$$\cos(\delta_d^K - \delta_p^K) = \frac{2v}{\sqrt{Z^2 + 4v^2}}, \quad (5.19)$$

где v - скорость фотоэлектрона. Отсюда получаем выражение

$$k\gamma_{1s} = \frac{12}{5} \frac{v}{c}, \quad (5.20)$$

которое обращается в нуль на пороге фотоионизации, в согласии с давними результатами А. Зоммерфельда [19]. Такое поведение есть результат деликатного баланса между фазами и матричными элементами q и d в чисто кулоновском поле, а именно соотношения

$$\delta_d^K - \delta_p^K = \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{2v}{\sqrt{Z^2 + 4v^2}}. \quad (5.21)$$

Наличие, наряду с кулоновским, короткодействующего потенциала приводит к нарушению соотношения (5.20) и возвращает нас к оценке (5.17). Однако, как свидетельствуют приведенные далее результаты расчётов, вклад недипольных поправок может быть гораздо больше и даже превышать единицу. Качественно, причина этого кроется либо в особой малости дипольного, либо в особо большой величине квадрупольного матричных элементов.

Вычисления в рамках ХФ и ПСФО и сравнения результатов вычислений продемонстрировали большую роль внутри- и межоболочечных корреляций. Неожиданно обнаружилось, что в некоторых случаях недипольные поправки велики и даже вполне сравнимы с вкладом дипольных матричных элементов практически у порога ионизации наружных подоболочек. Это происходит тогда, когда вклад дипольного матричного элемента по каким-либо причинам подавлен. Интересным примером здесь является $3s$ подоболочка в Ag. Ее дипольный матричный элемент D_1 сильно подавлен и на пороге $3s$ подоболочки равен -0.15 в ПСФО при учете влияния $3p^6$ электронов, и 0.1 в ХФ. Квадрупольный матричный элемент Q_2 на пороге $3s$ подоболочки имеет нормальную величину и равен примерно 5 (в атомной системе единиц). При пороговой частоте импульс фотона k равен 0.0156, так что произведение $kQ_2 = 0.08$, что всего в два раза меньше, чем D_1 [20].

Возможность экспериментального измерения недипольных параметров угловой анизотропии появилась недавно, благодаря созданию новых источников электромагнитного излучения сплошного спектра, обладающих большой интенсивностью - синхротронов и накопителей. В результате появились экспериментальные данные для нескольких атомов благородных газов [21], главным образом для их внутренних оболочек и значительных энергий фотоэлектронов. С точки зрения выяснения роли многоэлектронных корреляций особый интерес представляют, однако, наружные и промежуточные оболочки и фотоэлектроны небольших энергий. Примером может служить расчет параметра $\gamma_{3s}(\omega)$ для Ag [22]. Выражение для параметров $\gamma_{nl}(\omega)$ и $\eta_{nl}(\omega)$ при учете многоэлектронных корреляций мало отличается от (5.16):

$$\gamma_{nl}(\omega) = -\eta_{nl}(\omega) = \frac{6 |Q_2(\omega)|}{5 |D_1(\omega)|} \cos(\Delta_d - \Delta_p), \quad (5.22)$$

где использованы те же обозначения, что и в (5.4). Здесь $|D_1(\omega)|$ и $|Q_2(\omega)|$ - модули дипольного и квадрупольного матричного элемента в ПСФО – решения уравнения (3.17) в дипольном и квадрупольном каналах, а фазы задаются соотношением $\Delta_{p(d)} = \delta_{p(d)} + \xi_{p(d)}$. Поправка к фазе ξ_d определяется наличием мнимой части в квадрупольном матричном элементе ПСФО

$$Q_2(\omega) = |Q_2(\omega)| \exp(i\xi_d) \quad (5.23)$$

Как следует из формулы (5.22), параметр $\gamma(\omega)$ существенно увеличивается вблизи нулей матричного элемента $|D_1(\omega)|$ и максимумов амплитуды $|Q_2(\omega)|$. В нулях $|D_1(\omega)|$ мало само сечение фотопоглощения, которое для ns подоболочки определяется выражением $\sigma_{ns}(\omega) \cong |D_1(\omega)|^2$, и это затрудняет наблюдение эффекта увеличения параметра $\gamma_{ns}(\omega)$. Иначе обстоит дело с максимумом в квадрупольной амплитуде $|Q_2(\omega)|$. Амплитуда $|Q_2(\omega)|$ может обладать значительным максимумом вблизи дискретного квадрупольного перехода из внутренней оболочки, т.е. вблизи автоионизационного резонанса [23,24]. Значительные усиления $\gamma_{ns}(\omega)$ возникают также в окрестности других, нежели рассмотренных в этих работах, квадрупольных резонансов (резонансов формы) [25].

Для того чтобы облегчить обнаружение недипольных поправок, сечение (5.9) измеряется под так называемым магическим углом, равным $\vartheta_m = 57.3^\circ$, для которого $P_2(\cos \vartheta_m) = 0$, так что вклад от члена с β_{nl} отсутствует. Под углом ϑ_m члены $\delta_{nl}(\omega)$ и $\gamma_{nl}(\omega)$ входят в следующей комбинации

$$\lambda_{nl} = \gamma_{nl} + 3\delta_{nl} \quad (5.24)$$

Так, исследование $\gamma_{1s}(\omega)$ в He позволило изучить детально профиль автоионизационного квадрупольного резонанса, практически невидимого в сечении поглощения фотонов [26]. На последующих рисунках приведены результаты наших расчетов недипольных параметров атомов благородных газов [27]. Рис.5.5 представляет результаты для He, где $\gamma_{nl}(\omega)$ вблизи порога имеет качественно водородоподобное поведение и количественно отличается от (5.20). Поле иона-остатка He^+ почти чисто кулоновское, что и определяет качественное согласие с (5.20), монотонность и близость ХФ значений в форме длины и результатов ПСФО.

Рис 5.6 представляет $\gamma_{2s}(\omega)$ для He в широком диапазоне энергий фотоэлектрона, вплоть до 1500 eV. Роль корреляций ПСФО вполне заметна во всем диапазоне рассмотренных энергий. Ничего практически не осталось от чисто водородного поведения, однако подход ХФ, хотя и плох количественно, качественно передает зависимость $\gamma_{2s}(\omega)$. Эта функция дважды меняет знак. Первый раз у самого порога при $\omega = 78$ eV, где меняется знак $\cos(\Delta_p - \Delta_d)$ (см. (5.22)). Следующий нуль при энергии 377 eV возникает от смены знака квадрупольного матричного элемента Q_2 .

На рис.5.7 представлены результаты для λ_{2p} для Ne, определяемого уравнением (5.24). Общий характер кривой подобен зависимости, изображенной на рис. 5.5 для Ne.

Рис.5.8 изображает γ_{3s} для Ar. Уже кривая в приближении ХФ абсолютно не водородоподобна – γ_{3s} убывает от порога и становится отрицательной, затем начинает нарастать, проходя через нуль. Корреляции ПСФО в диапазоне энергий первых двух Ридбергов изменяют γ_{3s} кардинально, добавляя новую осцилляцию. Эта особенность является отражением существования интерференционного резонанса, о котором мы говорили в Разделе 4.2. Значение γ_{3s} велико уже у самого порога, изменяясь от +1 до –1.5. Максимум при энергии 5 eV, изменение знака при 7.6 eV, а также минимум при 8.9 eV, обусловлены поведением квадрупольного матричного элемента Q_2 и его фазы Δ_2 .

Рис. 5.9 изображает параметр λ_{3p} для Ar. В пределах первых 200eV параметр λ_{3p} быстро нарастает практически от нуля, проходит максимум, а затем дважды проходит через нуль. Роль корреляций нарастает с энергией фотоэлектрона ε . Нули в λ_{3p} появляются в результате компенсации различных членов в (5.11) и (5.12).

Рис.5.10 изображает параметр γ_{4s} для Kr. Ситуация здесь во многом аналогична той, что имеет место для γ_{3p} в Ar и изображена на рис. 5.8. Параметр γ_{4s} по абсолютной величине больше, чем в Ar. Дополнительная вариация в рамках ПСФО есть отражение интерференционного резонанса в сечении фотоионизации 4s электронов, о котором мы говорили в Разделе 4.2.

На рис. 5.11 представлен недипольный параметр λ_{4p} для 4p электронов Kr. Отчетливо видна роль электронных корреляций как разница между сплошной (ПСФО) и пунктирной (ХФ) линиями. Однако самым впечатляющим является осцилляция в λ_{4p} в Kr, наблюдаемая уже в приближении ХФ. Абсолютная величина λ_{3p} в Ar примерно в четыре раза меньше, чем λ_{4p} в Kr. Заметим, что роль корреляций значительна и при высоких энергиях фотона ω (ср. Раздел 4.7)

На рис. 5.12 приведены результаты расчета параметра γ_{5s}^C в Xe. Общее поведение γ_{5s}^C совпадает с поведением γ_{4s}^C в Kr (см. рис. 5.10). Однако существенным отличием является появление максимума в окрестности порога ионизации 4d оболочки при энергиях фотонов 100-180 эВ. Этот максимум обусловлен корреляционным взаимодействием с 4d оболочкой, описанным в разделе 4.2. Измерения параметра γ_{5s}^C в

Хе [28] подтвердили, по меньшей мере качественно, предсказание теории. Был обнаружен не только максимум, обусловленный влиянием дипольных возбуждений $4d^{10}$ электронов, но и квадрупольных - $4p^6$ электронов. Оказалось, что в канале $4p \rightarrow \epsilon f$ имеется квадрупольный гигантский резонанс, что и приводит к небольшому дополнительному максимуму на высокоэнергичной стороне главного максимума. Стоит иметь в виду, что в сечении фотоионизации $5s^2$ электронов Хе вклад квадрупольного гигантского резонанса ненаблюдаемо мал.

На рис. 5.13 представлен недипольный параметр λ_{5p} для $5p$ электронов Хе. Здесь также наблюдается поведение, аналогичное параметру λ_{4p} в Kr.

5.3 Угловое распределение фотоэлектронов из спин-орбитальных дублетов

В разделе 5.1 была продемонстрирована важная роль внутриоболочечных и межоболочечных многоэлектронных корреляций, приводящих к появлению дополнительных осцилляций параметра угловой анизотропии β как функции частоты фотона ω . Кроме того, корреляционные эффекты, вместе со спин-орбитальным взаимодействием, которое по существу является релятивистским эффектом, ведут к качественному изменению параметра $\beta(\omega)$ для s электронов. Вместо того чтобы быть равным 2, как это следует из нерелятивистского приближения, он становится осциллирующей функцией энергии ω . Однако проблема влияния корреляций внутри спин-орбитального дублета на параметр угловой анизотропии представляет особый интерес. Выше в разделе 4.5 была показана важная роль взаимодействия электронов внутри спин-орбитального дублета. Естественно предположить, что это взаимодействие существенно скажется и на параметрах угловой анизотропии, как дипольных, так и с учетом недипольных поправок. Начнем с дипольного параметра $\beta_{nl}(\omega)$ фотоэлектронов, относящихся к отдельным уровням дублета. Покажем, что $\beta_{nl}(\omega)$ для $3d$ электронов в Хе, Cs, Ва находится под заметным влиянием внутридублетных корреляций. Это следует из поведения парциальных сечений фотоионизации $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней.

В разделе 4.5 было показано, что взаимодействие между электронами, принадлежащими различным компонентам спин-орбитального дублета $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ в Хе, Cs и Ва воздействуют очень сильно на парциальное сечение фотоионизации. Именно благодаря этому взаимодействию парциальное сечение $3d_{5/2}$ приобретает

дополнительный максимум. Это позволило объяснить недавнее экспериментальное наблюдение этого максимума в Хе [29] и одновременно предсказать ещё более сильные проявления внутри-дублетного взаимодействия для $3d$ электронов в Cs и Ва [30]. Оказывается, что и у параметра $\beta_{5/2}(\omega)$ появляется дополнительный максимум в Хе и дополнительные осцилляции в Cs и Ва.

Рассмотрим $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ электроны аналогично тому, как рассматривались электроны на полузаполненных атомных уровнях. Это позволяет применять непосредственно метод учета межэлектронных корреляций, развитый в разделе 4.5 для полузаполненных подболочек. Обменом между этими двумя типами электронов пренебрегается, а именно, между шестью $3d_{5/2}$ (называемыми "вверх") электронами, и четырьмя $3d_{3/2}$ (называемыми "вниз") электронами. Исследуем влияние "вверх" и "вниз" электронов друг на друга и покажем, что воздействие "вниз" электрона на "вверх" сильно проявляется в поведении параметра $\beta(\omega)$. Во всех рассматриваемых случаях действие $3d_{3/2}$ электронов на $3d_{5/2}$ ведет к изменению параметров $\beta_{5/2}(\omega)$, в то время как действие $3d_{5/2}$ на $3d_{3/2}$ существенно меньше или даже пренебрежимо мало. В данном разделе нам интересен случай $l = 2$, для которого $\beta_{n2}(\omega)$ определяется формулой (5.2).

Как и в разделе 4.5, к рассматриваемой проблеме применим тот же нерелятивистский подход [30]. Поскольку само расщепление $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней является релятивистским эффектом, проблеме следовало бы целиком рассматривать, используя релятивистское приближение - РПСФ [31]. Однако такое рассмотрение гораздо сложнее, чем нерелятивистское ПСФО. Подтверждением целесообразности использования более простого нерелятивистского подхода является сравнение результатов СП ОПСФО и РПСФ с перестройкой для $\beta_{5/2}(\omega)$ и $\beta_{3/2}(\omega)$ для $3d$ электронов в Хе, которые почти совпадают [32].

Результаты для $\beta_{5/2}(\omega)$, $\beta_{3/2}(\omega)$ в Хе, Cs и Ва изображены на рис.5.14-5.16, соответственно. Каждый рисунок представляет результаты в ХФ и СП ОПСФО для обоих уровней, $5/2$ и $3/2$. Видно, что уже в приближении ХФ результаты необычны. Включение внутридублетного взаимодействия меняет кривые $\beta_{5/2}(\omega)$ вполне заметно для Хе, тогда как изменения для Cs и Ва буквально драматические.

Рис.5.14 показывает поведение $\beta_{3d}(\omega)$ для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Хе с учетом электронных корреляций (ПСФО) и без них (ХФ). Хотя кривые необычны даже без

учета взаимодействия, включение взаимодействия между $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ электронами добавляет качественно новую, но относительно малую особенность в параметре $\beta(\omega)$ для $3d_{5/2}$ электронов, а именно, специфический максимум в пороговой области $3d_{3/2}$, отмеченный стрелкой. Заметим, что дополнительный максимум на рис. 5.14 является результатом влияния $3d_{3/2}$ электронов на $3d_{5/2}$ электроны в дипольном канале (так же, как и в парциальном сечении, см. раздел 4.5) [30]. В эксперименте [28] можно видеть этот небольшой дополнительный максимум в параметре $\beta_{5/2}(\omega)$ при той же ω , что и в расчёте.

Рис. 5.15 представляет аналогичные результаты для Cs. Включение внутридублетного взаимодействия ведет к новой особенности: резкому и высокому максимуму в $\beta_{5/2}(\omega)$, тогда как $\beta_{3/2}(\omega)$, хотя и имеет, как и $\beta_{5/2}(\omega)$, минимум около порога, под действием внутридублетного взаимодействия остается без изменений. Происхождение дополнительного максимума в Cs такое же, как в Хе, но действие $3d_{3/2}$ электронов на $3d_{5/2}$ в Cs гораздо существеннее, чем в Хе. Это действие сильнее потому, что расщепление между $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровнями в Cs больше, чем в Хе, и порог уровня с $j = 3/2$ лежит в области практически постоянных ХФ значений $\beta_{5/2}(\omega)$. Это объясняет, почему обратное влияние, а именно $3d_{5/2}$ электронов на $3d_{3/2}$, очень мало. Что же касается соответствующих дипольных матричных элементов и матричных элементов межэлектронного взаимодействия, то они одного порядка для переходов с $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней.

Рис. 5.16 содержит результаты для Ва. Здесь $\beta(\omega)$ значительно отличается от предыдущих случаев в Хе и Cs. Обе кривые, для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ электронов, имеют максимум, вместо минимума в Cs, уже вблизи порогов. Включение внутридублетного взаимодействия качественно влияет на $\beta_{5/2}(\omega)$, повышая максимум у порога $3d_{5/2}$ и приводя к глубокому дополнительному минимуму ниже $3d_{3/2}$ порога, в области дискретного возбуждения этих электронов.

Представленные результаты интересны как объекты для экспериментального изучения, так как предсказание дополнительной вариации дипольного параметра, которая появляется благодаря внутридублетному взаимодействию, далеко не тривиально. Интересно было бы исследовать модификацию $\beta(\omega)$ для $3d$ электронов в других атомах, например, таких как I, и в их положительных и отрицательных ионах. Такой же эффект, который наблюдался здесь, может определенно иметь место везде,

где многоэлектронная оболочка расщепляется на два уровня любым статическим внешним полем, например, обусловленным молекулярной связью.

5.4 Внутридублетные корреляции в недипольных параметрах

В этом разделе, следуя работам [33,34], мы покажем на примере $3d$ электронов Хе, Cs, Ва, что включение взаимодействия между $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронами приводит также к качественному изменению недипольных параметров, характеризующих угловое распределение фотоэлектронов. Существенно отметить, что это первое в литературе изучение этих параметров для d подоболочек. Оказалось, специфический максимум появляется в параметрах для $3d_{5/2}$ уровня, тогда как $3d_{3/2}$ остается без изменения. Результаты, как и для $\beta(\omega)$ в предыдущем разделе, получены в рамках приближения СП ОПСФО, в котором учитывается наряду с эффектами ПСФО перестройка всех атомных электронов, вызванная появлением $3d$ вакансии. Представляется естественным, что при сильном изменении матричных элементов фотоионизации все характеристики этого процесса, включая, например, поляризацию фотоэлектронов, (см. [35] и ссылки в ней), также заметно изменяются.

Выражения для недипольных параметров асимметрии через дипольные d_i и квадрупольные q_i матричные элементы приведены в формулах (5.11)-(5.12). Наибольшее внимание в проведенных до настоящего момента расчетах обращено на подоболочки с $l = 0$ и $l = 1$, где эти выражения весьма просты. В этом разделе нас интересует случай $l = 2$, и рассматриваться будут недипольные параметры в (5.9) [17] определяемые соотношениями

$$\delta_{n2}^C = \frac{\omega}{c}(\gamma_{n2} + \eta_{n2}); \quad \gamma_{n2}^C = -5\frac{\omega}{c}\eta_{n2}. \quad (5.25)$$

Как уже отмечалось, недипольные параметры обычно измеряются (к примеру, см. [21]) под магическим углом $\vartheta_m = 57.3^\circ$, когда из эксперимента может быть получена только комбинация недипольных параметров $\lambda_{n2} = \gamma_{n2} + 3\delta_{n2}$ (ниже мы опустим нижний индекс $n2$ в этих параметрах). Результаты наших вычислений для $\gamma + 3\delta$ и отдельные данные по γ и δ даны для Хе, Cs, Ва приводятся ниже.

Рис. 5.17 показывает γ для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ электронов Хе с электронными корреляциями (ПСФО) и без них (ХФ). Включение внутридублетного взаимодействия добавляет специфический максимум в недипольном параметре для $3d_{5/2}$ электронов, отмеченный на рисунке стрелкой. В целом влияние междублетного взаимодействия в

Хе остается слабым. Остановимся более подробно на случае Cs. Рис. 5.18 и 5.19 дают результаты для параметров γ и δ для обеих компонент $3d$ дублета, в то время как рис. 5.20 представляет результаты для комбинации $\gamma + 3\delta$. Так как параметр δ примерно на порядок меньше, чем γ , сумма $\gamma + 3\delta$ определяется параметром γ . Заметим, что хотя кривые весьма необычны, не монотонны даже без учета междублетного взаимодействия, его включение добавляет качественно новую особенность к обоим недипольным параметрам для $3d_{5/2}$ электронов, а именно, специфический максимум в области $3d_{3/2}$ порога. Эти дополнительные максимумы являются результатом влияния $3d_{3/2}$ электронов на $3d_{5/2}$ в дипольном канале, так же как и в парциальном сечении [30] и в дипольных параметрах угловой анизотропии [32]. Определенный интерес представляют также быстрые вариации и изменение знака параметра δ для $3d_{5/2}$ уровня около его порога, обусловленные взаимодействием $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ электронов.

Результаты для параметра $\lambda = \gamma + 3\delta$ для атома Ва приведены на рис 5.21. Здесь основной эффект связан с мощным автоионизационным резонансом, появляющимся в $3d_{5/2}$ канале и приведенном на рис. 4.30.

В этом разделе мы исследовали происхождение и природу максимумов в недипольных параметрах. В принципе это могло быть результатом роста квадрупольных матричных элементов $q_{l\pm 2,0}$ или $Q_{l\pm 2,0}(\omega)$. Однако выяснилось, что появление максимумов в параметрах происходит в основном за счет изменения знаменателя, величина которого определяется матричным элементом $D_{l\pm 1}(\omega)$. Именно минимум знаменателя и приводит к корреляционному максимуму в обоих недипольных параметрах γ и δ , так же как и в их комбинации $\lambda = \gamma + 3\delta$. Заметим, что параметр дипольной анизотропии $\beta_{n2}(\omega)$ также имеет узкий максимум для той же энергии кванта и вызван той же причиной, что и максимум в недипольных параметрах γ и δ .

5.5. Спиновая поляризация фотоэлектронов

Большой теоретический и практический интерес представляет рассмотрение спиновой поляризации фотоэлектронов в процессах фотоионизации. В работах [36-38] было предсказано появление спиновой поляризации фотоэлектронов, обусловленной спин-орбитальным расщеплением атомных уровней с угловым моментом $l \geq 1$. Так как оператор взаимодействия электромагнитного излучения с атомами не действует

непосредственно на спиновые переменные, спиновая поляризация фотоэлектронов может появиться только в результате воздействия спин-орбитального взаимодействия на процесс фотоионизации. Ранее, до появления работ [36,37], на протяжении нескольких десятилетий считалось, что заметная спиновая поляризация может возникнуть только при ионизации глубоких оболочек атомов с большим Z (что соответствует релятивистским энергиям квантов) за счет спин-орбитального взаимодействия в непрерывном спектре, которое пропорционально параметру $(\alpha Z)^2$, где α - постоянная тонкой структуры. Соответственно, ожидаемая степень поляризации считалась пропорциональной $(\alpha Z)^2$ и в большинстве случаев должна была быть мала. Лишь в 1969г. У. Фано [39] впервые предсказал возможность появления спиновой поляризации фотоэлектронов со степенью поляризации порядка единицы при поглощении циркулярно поляризованного света наружными s -оболочками атомов щелочных металлов. Эффект Фано также обусловлен спин-орбитальным взаимодействием в непрерывном спектре и возникает в окрестности Куперовского минимума сечения. Последний имеет место вблизи порогов ионизации, то есть при энергии фотонов порядка нескольких электронвольт. При этом малость порядка $(\alpha Z)^2$ проявляется не в степени поляризации фотоэлектронов, а в величине сечения фотоионизации. При удалении в обе стороны от Куперовского минимума сечение фотоионизации возрастает, а степень поляризации падает.

В работах [36,37] было впервые показано, что при разделении по энергии электронов, выбитых из различных подуровней тонкой структуры атомных оболочек с угловым моментом $l \geq 1$, фотоэлектроны, вылетающие в определенном направлении, оказываются поляризованными при поглощении квантов любой энергии и любой поляризации, в том числе при поглощении неполяризованного излучения. Рассмотрение было выполнено в электрическом дипольном приближении и справедливо при любых энергиях квантов от порогов ионизации вплоть до нескольких килоэлектронвольт. Этот эффект возникает благодаря спин-орбитальному расщеплению связанных состояний, и этим кардинально отличается от спиновых эффектов, рассмотренных ранее для s -оболочек, в которых спин-орбитальное расщепление отсутствует. Если спин-орбитальное расщепление удастся разрешить экспериментально, то поляризация фотоэлектронов возникает за счет дипольных правил отбора, и степень поляризации оказывается порядка единицы при любой энергии квантов. При этом малость порядка $(\alpha Z)^2$ определяет величину тонкого

расщепления уровней, а не поляризацию электронов. В настоящее время не представляет труда разрешить тонкое расщепление уровней в атомах уже с $Z \geq 10$. Аналогичный эффект возникает также при фотоионизации неориентированных (вращающихся) молекул [35]. Таким образом, было показано, что поляризация фотоэлектронов является не исключением, а скорее правилом.

В общем случае угловое распределение фотоэлектронов с определенной ориентацией спина, выбитых из неполяризованных атомов (а также неориентированных молекул) циркулярно поляризованным излучением, дается следующим выражением [36-38]

$$I_j^{\pm 1}(\vec{k}, \vec{s}) = \frac{\sigma(\omega)}{8\pi} \times \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} P_2(\vec{k}\vec{s}_\gamma) + A^j(\vec{s}\vec{s}_\gamma) - \alpha^j \left[\frac{3}{2} (\vec{k}\vec{s}_\gamma)(\vec{k}\vec{s}) - \frac{1}{2} (\vec{s}\vec{s}_\gamma) \right] - 2\xi^j (\vec{s}[\vec{k} \times \vec{s}_\gamma])(\vec{k}\vec{s}_\gamma) \right\} \quad (5.26)$$

Здесь \vec{k} , \vec{s} , \vec{s}_γ суть единичные векторы в направлениях импульса фотоэлектрона, спина фотоэлектрона и спина (или импульса) фотона соответственно, j - полный момент электрона в начальном состоянии, P_2 - полином Лежандра. Как следует из приведенного выражения, угловое распределение фотоэлектронов определяется пятью параметрами, а именно сечением фотоионизации $\sigma(\omega)$, параметром анизотропии углового распределения β , и тремя спиновыми параметрами A , α и ξ . Параметры $A^j(\omega)$, $\alpha^j(\omega)$ и $\xi^j(\omega)$ задаются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} A^j(\omega) &= \frac{(-1)^{j-l-1/2} l(l+1) l d_{l+1}^2 - (l+1) d_{l-1}^2}{2j+1} \frac{d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2}{d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2}, \\ \alpha^j(\omega) &= \frac{2(-1)^{j-l-1/2} l(l+1)}{(2j+1)(2l+1)} [l(l+2) d_{l+1}^2 - (l^2-1) d_{l-1}^2 - \\ &\quad - 3\sqrt{l(l+1)} d_{l+1} d_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})] \times [d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2]^{-1}, \\ \xi^j(\omega) &= \frac{3(-1)^{j-l-1/2} \sqrt{l(l+1)} d_{l+1} d_{l-1} \sin(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}{2j+1} \frac{d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2}{d_{l-1}^2 + d_{l+1}^2}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

В ПСФО параметры $A^j(\omega)$, $\alpha^j(\omega)$ и $\xi^j(\omega)$ можно получить, используя следующие подстановки:

$$\begin{aligned} d_{l\pm 1}^2 &\rightarrow |D_{l\pm 1}|^2, \\ d_{l+1} d_{l-1} \cos(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) &\rightarrow \text{Re}[D_{l+1} D_{l-1}^* e^{i(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}] \\ d_{l+1} d_{l-1} \sin(\delta_{l+1} - \delta_{l-1}) &\rightarrow \text{Im}[D_{l+1} D_{l-1}^* e^{i(\delta_{l+1} - \delta_{l-1})}] \end{aligned} \quad (5.28)$$

При поглощении линейно поляризованного и неполяризованного излучения члены, пропорциональные параметрам A и α , как показано в [37], не дают вклада, и спиновая поляризация определяется лишь одним последним членом приведенного выше уравнения (5.26).

Эксперименты, выполненные для различных атомов, полностью подтвердили предсказания теории. В качестве примера на рис.5.22 приведены результаты расчетов в ПСФО [40] и измерений [41] параметра β и поляризационных параметров при фотоионизации атома Tl в окрестности автоионизационного резонанса $6s6p^2$ ($J=1/2$). Следует отметить, что экспериментальные данные появились лишь через 10 лет после публикации результатов расчета. Наиболее систематические измерения поляризационных параметров были выполнены для $5p^6$ оболочки Хе в [42-44]. Результаты последних измерений приведены на рис. 5.23 вместе с результатами различных расчетов, включая расчеты в ПСФО [38,45,46]. Приведенные на рисунке величины, *переданная* спиновая поляризация P_{transf} и *динамическая* спиновая поляризация P_{dyn} , определяются следующими выражениями

$$P_{transf} = -\frac{(A + \alpha/2)}{1 + \beta/4} \quad (5.29)$$

$$P_{dyn} = \frac{-2\xi}{1 + \beta/4} \quad (5.30)$$

Как следует из рисунка, расчеты в ПСФО [46] правильно описывают резкие изменения степени поляризации электронов, обусловленные как Куперовским минимумом в сечении фотоионизации $5p^6$ оболочки Хе, так и многоэлектронными корреляциями, главным образом взаимодействием между $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочками.

Измерения степени поляризации фотоэлектронов впервые позволили рассмотреть фундаментальную квантово-механическую задачу - извлечение матричных элементов и разностей фаз из результатов измерений, что принято называть полным квантово-механическим экспериментом. Действительно, процесс фотоионизации атомов в дипольном приближении определяется пятью теоретическими величинами, именно - тремя дипольными матричными элементами, соответствующими переходам $l, j \rightarrow l-1, j-1$; $l\pm 1, j$; $l+1, j+1$, и двумя разностями фаз между этими переходами. Эти теоретические величины могли бы быть определены из результатов измерений углового распределения фотоэлектронов с определенной ориентацией спина, который характеризуется как раз пятью параметрами. Однако более детальное исследование

этого вопроса позволило установить, что поляризационные параметры не являются независимыми, и между ними имеется следующее соотношение [47]

$$(A + \alpha / 2)^2 + (2\xi)^2 = \frac{1}{2}(1 + \beta)(1 - \frac{1}{2}\beta + A - \alpha). \quad (5.31)$$

Вследствие этого только 4 величины могут быть определены из эксперимента. В качестве наиболее разумного приближения в работе [47] предложено считать, что в конкретном случае $5p^6$ оболочки Хе разность фаз между $d_{5/2}$ и $d_{3/2}$ парциальными волнами равна нулю. После этого можно определить оставшиеся 4 параметра из экспериментальных данных. Матричные элементы и разности фаз, полученные таким способом из экспериментальных данных для $5p$ оболочки Хе [41], находятся в хорошем согласии с результатами расчетов в ПСФО [38,45,46].

Обнаружение почти полной поляризации фотоэлектронов может иметь важное практическое значение как метод создания пучков поляризованных электронов.

5.6. Недипольные поправки к спиновой поляризации фотоэлектронов

Недипольные поправки могут давать существенный вклад не только в угловое распределение, но также и в спиновую поляризацию фотоэлектронов. Этот вопрос наиболее подробно исследовался в работах [48-50]. При учете недипольных поправок в низшем приближении по импульсу фотона, изложенном в разделе 5.2, угловое распределение фотоэлектронов с определенной ориентацией спина, приведенное в (5.26), значительно усложняется

$$\begin{aligned} I_j^{\pm 1}(\vec{k}, \vec{s}) = & \frac{\sigma(\omega)}{8\pi} \times \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} P_2(\vec{k}\vec{s}_\gamma) + A^j(\vec{s}\vec{s}_\gamma) - \alpha^j \left[\frac{3}{2}(\vec{k}\vec{s}_\gamma)(\vec{k}\vec{s}) - \frac{1}{2}(\vec{s}\vec{s}_\lambda) \right] - \right. \\ & - 2\xi^j(\vec{s}[\vec{k} \times \vec{s}_\gamma])(\vec{k}\vec{s}_\gamma) - 3\sqrt{6/5}(\vec{k}\vec{s}_\gamma)Re b_{110}^j(E1, E2) - 2\sqrt{21/5}P_3(\vec{k}\vec{s}_\gamma)Re b_{330}^j(E1, E2) + \\ & + \frac{9}{\sqrt{5}}(\vec{s}[\vec{k} \times \vec{s}_\gamma])Im b_{111}^j(E1, E2) - 3[3(\vec{k}\vec{s}_\gamma)(\vec{s}\vec{s}_\gamma) - (\vec{k}\vec{s})]Re b_{211}^j(E1, E2) - \\ & \left. - 3\sqrt{\frac{3}{2}} \left[2(\vec{k}\vec{s}_\gamma)(\vec{s}\vec{s}_\gamma) - (\vec{k}\vec{s}) \left[5(\vec{k}\vec{s}_\gamma)^2 - 1 \right] \right] Re b_{231}^j(E1, E2) \right\} \end{aligned} \quad (5.32)$$

где параметры b определяются соотношением

$$\begin{aligned} b_{kLx}^j(\pi\Lambda, \pi'\Lambda') = & \frac{\sqrt{6}}{N} \sum_{l_1 l_2} \bar{l} \sqrt{\bar{l}_1 \bar{l}_2 \bar{L}} (i)^{l_2 - l_1} (-1)^{l - j - \frac{1}{2} + l_2 - x + \Lambda + \Lambda'} \exp[i(\delta_{l_1} - \delta_{l_2})] \times \\ & \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & x \\ l & l & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & L & x \\ \Lambda' & l_2 & l \\ \Lambda & l_1 & l \end{Bmatrix} \langle \varepsilon l_1 \| H(\pi\Lambda) \| nlj \rangle \langle nlj \| H^*(\pi'\Lambda') \| \varepsilon l_2 \rangle \end{aligned} \quad (5.33)$$

Здесь были использованы обозначения

$$\hat{l} \equiv 2l + 1, \quad N = \sum_{l_1} \left| \langle \varepsilon l_1 \| H(E1) \| nlj \rangle \right|^2,$$

а также следующие определения приведенных дипольных и квадрупольных матричных элементов

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon l_1 \| H(E1) \| nlj \rangle &= (-1)^{l_1} \begin{pmatrix} l_1 & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{\hat{l}_1} \int_0^\infty r^3 R_{\varepsilon l_1}(r) R_{nl}^j(r) dr \\ \langle \varepsilon l_1 \| H(E2) \| nlj \rangle &= ik (-1)^{l_1} \begin{pmatrix} l_1 & 2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\sqrt{\hat{l}_1}}{2\sqrt{3}} \int_0^\infty r^4 R_{\varepsilon l_1}(r) R_{nl}^j(r) dr \end{aligned} \quad (5.34)$$

Как было показано в [49], наибольший вклад в недипольные поправки дает квадрупольный переход из p -оболочек в состояние εf , что обусловлено возникновением мощного резонанса в f -волне. Резонанс в f -волне приводит к появлению гигантского дипольного резонанса в сечении ионизации $4d^{10}$ оболочки Хе, рассмотренному ранее, в разделе 4.1 и он же обуславливает резкое усиление недипольных эффектов в квадрупольном канале. В качестве примера в работах [48-50] была рассмотрена ионизация $4p^6$ оболочки Хе и $5p^6$ оболочки Нг. Однако экспериментальное измерение степени поляризации для $4p^6$ оболочки Хе затруднено тем, что $4p_{1/2}$ линия в фотоэлектронном спектре вообще отсутствует, а $4p_{3/2}$ линия сильно уширена. В случае же $5p^6$ оболочки Нг обе фотоэлектронные линии, $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$, наблюдаются и хорошо разделены. Поэтому ниже мы приведем только результаты расчетов для атомов Нг. Важно отметить, что квадрупольный резонанс в Нг возникает при энергии фотонов порядка 100 eV , то есть при энергии, при которой недипольные поправки обычно считаются пренебрежимо малыми. На рис. 5.24 приведены матричные элементы и фазы для квадрупольных $5p \rightarrow \varepsilon f$ переходов в атомах Нг и Рп. В то время как в Нг фаза в окрестности резонанса возрастает только на $\pi/2$, в Рп она возрастает почти на π , что является свидетельством существования резонанса. Однако, хотя в Нг резонансное поведение еще слабо выражено, этого достаточно для резкого усиления вклада квадрупольного перехода.

В общем случае недипольные поправки в угловом распределении фотоэлектронов составляют порядка 10% или менее от вклада дипольных членов. Таким же ожидается и вклад в спиновую поляризацию. Чтобы облегчить экспериментальное измерение, представляет интерес исследовать такие направления вылета фотоэлектронов, когда в дипольном приближении спиновая поляризация вообще отсутствует. Ниже будут рассмотрены именно такие случаи, которых не так

много. В частности, в дипольном приближении спиновая поляризация отсутствует при наблюдении электронов, вылетающих в направлении, перпендикулярном пучку циркулярно поляризованного света (см. рис. 5.25а). При этом возможны два направления спина фотоэлектронов. В первом случае спин фотоэлектрона выбирается в направлении, перпендикулярном как направлению пучка света, так и направлению вылета фотоэлектронов (поперечная поляризация).

Уравнение для степени поляризации электронов имеет вид

$$P_{tr}^{\pm 1} \equiv \frac{I_j^{\pm 1}(\vec{p}, \vec{s}) - I_j^{\pm 1}(\vec{p}, -\vec{s})}{I_j^{\pm 1}(\vec{p}, \vec{s}) + I_j^{\pm 1}(\vec{p}, -\vec{s})} = \frac{-\frac{9}{\sqrt{5}} \operatorname{Im} b_{111}^j + \frac{3\sqrt{21}}{2\sqrt{5}} \operatorname{Im} b_{331}^j}{1 + \frac{1}{4}\beta}, \quad (5.35)$$

где индексы ± 1 соответствуют правой или левой круговой поляризации света. При замене правой поляризации света на левую эта степень поляризации не меняет знак. В другом частном случае, когда спин фотоэлектрона направлен параллельно его импульсу (см. рис. 5.25а), степень поляризации определяется уравнением

$$P_{lon}^{\pm 1} = \pm \frac{3 \operatorname{Re} b_{211}^j - \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \operatorname{Re} b_{231}^j}{1 + \frac{1}{4}\beta}, \quad (5.36)$$

В этом случае при замене правой поляризации света на левую степень поляризации фотоэлектронов меняет знак, что облегчает ее измерение.

На рис. 5.26 приведены результаты расчета в ПСФО дипольных поляризационных параметров, а также степени поляризации фотоэлектронов, определяемой уравнениями (5.35)-(5.36) для $5p_{1/2}$ подболочки Hg. Поперечная степень поляризации фотоэлектронов достигает почти 6%, что легко может быть измерено на эксперименте. Степень поляризации имеет резко выраженный максимум, положение которого совпадает с положением квадрупольного резонанса в f -волне. На рис. 5.26 приведены также результаты расчета степени поляризации фотоэлектронов при поглощении линейно поляризованного света для геометрии эксперимента, указанной на рис. 5.25б, где векторы \vec{e}_1 и \vec{e}_2 соответствуют двум взаимно перпендикулярным линейным поляризациям света. Степень поляризации электронов в этом случае определяется уравнением

$$P_{e_1} = \frac{\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \operatorname{Im} b_{231}^j - 3 \operatorname{Im} b_{211}^j}{1 + \frac{1}{4}\beta}, \quad P_{e_2} = -P_{e_1}. \quad (5.37)$$

Как видно из рис. 5.26, степень поляризации электронов для линейно поляризованного света сравнительно мала. Однако имеется случай, когда степень поляризации электронов оказывается неожиданно большой.

При геометрии эксперимента, указанной на рис. 5.25в, степень поляризации электронов дается уравнением

$$P_{se} = \frac{\text{Im}(-\frac{9}{\sqrt{5}}b_{111}^j + 3b_{211}^j + \sqrt{6}b_{231}^j + \sqrt{\frac{21}{5}}b_{331}^j)}{1 - \frac{1}{2}\beta} \quad (5.38)$$

Важной особенностью этого уравнения является знаменатель, который стремится к нулю, когда параметр β стремится к 2. Как видно из рис. 5.26, параметр β приближается к 2 как раз в области квадрупольного резонанса в f -волне. На рис. 5.27 приведена степень поляризации электронов (5.38) для $5p_{1/2}$ подболочки Hg [50]. Она достигает почти 100%, то есть не является малой поправкой. Однако следует иметь в виду, что при этом угле интенсивность электронного пучка стремится к 0 при β стремящемся к 2, что усложняет возможность экспериментального измерения.

Естественно, квадрупольные резонансы проявляются не только в спиновой поляризации электронов, но и в угловом распределении фотоэлектронов. В качестве примера на рис. 5.28 приведено угловое распределение электронов для геометрии эксперимента, показанного на рис. 5.25г, при поглощении циркулярно поляризованного света. Направление движения пучка фотонов находится в плоскости рис. 5.28 и соответствует 0 градусов. Отношение интенсивностей потоков электронов вперед и назад по отношению к потоку фотонов, то есть под углами 0 и 180 градусов, равно 1.23 и легко может быть измерено.

5.7. Спиновая поляризация в спин-орбитальных дублетах

Метод, развитый в разделах 4.5, 5.3 и 5.4 для рассмотрения сечений фотоионизации и угловых распределений фотоэлектронов с учётом взаимодействия компонент спин-орбитальных дублетов, может быть, естественно, применён и для вычисления спиновой поляризации, дипольной и недипольной (см. разделы 5.5 и 5.6). При этом в выражения для вычисляемых параметров (5.27) и (5.32) входят матричные элементы дипольных и квадрупольных переходов, а также фазы рассеяния фотоэлектронов, в иных комбинациях, нежели в парциальных сечениях (4.1)-(4.2), параметры угловой анизотропии - дипольные (5.2), (5.3) и недипольные (5.9), (5.11), (5.12).

Спиновая поляризация и недипольные поправки к ней определяются формулами (5.26) и (5.32), соответственно. В качестве примера, здесь, как и в других

разделах, посвященных исследованию внутри-дублетных корреляций, рассмотрен пример $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней в Xe, Cs и Ba.

Результаты вычислений для Xe, Cs and Ba [51] представлены на рис. 5.29, 5.30, 5.31, соответственно. Видно, что для Cs и Ba, все параметры в рассматриваемой области энергий 5-25~eV над порогом $3d_{5/2}$ являются сложными функциями ω . Их вариация особенно велика в непосредственной близости к порогам. Внутридублетное взаимодействие влияет на параметры спиновой поляризации $5/2$ - уровня, оставляя почти неизменным те же характеристики уровня $3/2$, так же как и в парциальных сечениях (см. Раздел 4.5), и в дипольных и недипольных параметрах угловой анизотропии (см. раздел 5.3). В то время как внутридублетное взаимодействие мало в Xe, его роль в Cs и Ba очень велика.

Известно, что спин-поляризационные параметры, как и параметр угловой анизотропии $\beta_l(\omega)$, не меняются драматически, когда учитываются многоэлектронные корреляции. Особенно это имеет место, когда фазовые сдвиги не меняются существенно, а обе дипольные амплитуды $d_{l\pm 1}$ меняются одинаково, так как $\beta_l(\omega)$ и все спин-поляризационные параметры зависят от отношений амплитуд. В результате, сильные вариации сечения не всегда связаны с сильными вариациями спин-поляризационных параметров. Поэтому неудивительно, что в Xe спин-поляризационные параметры в СП ПСФО (раздел 4.4) близки к результатам, полученным в приближении ХФ. Однако, ситуация в Cs совершенно другая. Для $3d_{3/2}$ - уровня влияние корреляций еще мало как в Xe, в то время как для $3d_{5/2}$ - уровня эффект существенен. Параметр $A^{5/2}(\omega)$, который зависит только от разности между квадратом модулей дипольных матричных элементов, имеет минимум в области, где сечение имеет дополнительный максимум. Из (5.27) явно следует, что минимум должен быть связан с относительным минимумом дипольного матричного элемента, соответствующего переходу $3d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$. Сильная осцилляция параметра $\xi^{5/2}(\omega)$ в той же области очевидно отражает вариацию разности фазовых сдвигов p и f парциальных волн как это видно из (5.27). Что касается параметра $\alpha^{5/2}(\omega)$, он меняется менее существенно, так как он содержит и квадраты дипольных матричных элементов, и интерференционный член (с косинусом разности фазовых сдвигов), которые частично уничтожают друг друга.

Из сравнения этих параметров на соответствующих рисунках можно сделать вывод, что поведение параметра $\alpha^{5/2}(\omega)$ имеет сходство с параметром $A^{5/2}(\omega)$. Это означает, что основной вклад дают квадраты дипольных матричных элементов. Это означает также, что резкое изменение всех параметров около 737.12 eV (рис.5.30), связано с автоионизационным резонансом $3d_{3/2} \rightarrow 4f$. Есть еще много других резонансов, которые не учтены в наших расчетах.

Ситуация в Ba существенно отлична от Cs. Здесь около порога резонанс смещается в дискретный спектр и сечение $3d_{3/2}$ уровня не содержит максимумов. Сечение $3d_{5/2}$ уровня характеризуется автоионизационным резонансом, соответствующим переходу $3d_{3/2} \rightarrow 4f$. Вариации спин - поляризационных параметров, очевидно, определяются этим резонансом. В особенности, параметр $A^{5/2}(\omega)$ имеет глубокий минимум в месте, которое совпадает с минимумом (близким к нулю) дипольного матричного элемента, соответствующего переходу $3d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$. Параметр $\xi^{5/2}(\omega)$ имеет сильную вариацию в этой области, как и в Cs, определяемую синусом разности фазовых сдвигов. В результате, параметр $\alpha^{5/2}(\omega)$ меняется не так быстро и имеет минимум при той же энергии как и параметр $A^{5/2}(\omega)$. Значения этих параметров при минимуме сечения (когда $d_f \rightarrow 0$) следуют непосредственно из (5.27) и равны $\alpha^{5/2} = -0.2$, $A^{5/2} = -0.5$, $\xi^{5/2} = 0$. Эти значения точно совпадают с граничными значениями около 791.52 eV.

Согласно расчетам, изложенным в разделе 4.5, в Xe и Cs максимумы имеются в переходах $3d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$ и $3d_{3/2} \rightarrow \epsilon f$ точно над порогами ионизации соответствующих уровней, которые уже проявлялись в приближении ХФ. Благодаря спин-орбитальному межканальному взаимодействию между $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ уровнями, околопороговый резонанс в канале $3d_{3/2} \rightarrow \epsilon f$ передается в канал $3d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$ и проявляется как дополнительный сильный максимум в сечении $3d_{5/2}$ уровня точно над порогом $3d_{3/2}$ уровня. Этот максимум также проявляется в параметре угловой анизотропии $\beta_2(\omega)$ как небольшое увеличение в Xe и существенный максимум в Cs [см. раздел 5.3]. Подобное влияние этого эффекта на спин-поляризационные параметры показано в данном разделе.

Интересно, что очень большое отклонение корреляционных спин-поляризационных параметров от соответствующих ХФ значений в Cs появляется не при энергии, при которой имеется дополнительный максимум в сечении (около 747 eV), но при более низкой энергии (742-743 eV), где матричный элемент перехода $3d_{5/2} \rightarrow \epsilon f$ имеет локальный минимум. Осцилляция параметра $\xi^{5/2}(\omega)$ есть следствие сильной вариации разности фазовых сдвигов в той же области энергий.

В Хе околороговый максимум появляется около 20 eV над порогом ионизации, в то время как в Cs он появляется только при 5 eV над порогом. В Ва ситуация меняется драматически, максимум сдвигается в дискретный спектр и проявляется как сильный автоионизационный резонанс, соответствующий, переходу $3d_{3/2} \rightarrow 4f$. Этот резонанс очень велик в парциальном сечении (поднимаясь до 120 Мб, см. рис. 4.30) и имеет форму типичного профиля Фано. В результате, сильные вариации всех спин - поляризационных параметров в этом резонансе показаны на рис. 5.31. Глубокие минимумы появляются в параметрах $A_{3d}^{5/2}(\omega)$ и $\alpha_{3d}^{5/2}(\omega)$, в то время как $\xi^{5/2}(\omega)$ имеют сильные осцилляции. Это поведение параметров типично для резонансов и демонстрируется в [45] для случая атома Tl. В Cs резонанс $3d_{3/2} \rightarrow 4f$ относительно слаб как видно на рис 5.30.

Спин - поляризационные параметры для Хе были вычислены и в [32], используя релятивистскую версию ПСФО, РПСФ [31]. Там спин-орбитальное расщепление $3d$ подболочки естественно было принято в расчёт уже в нулевом приближения Дирака-Фока и было «включено» межканальное взаимодействие между $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ уровнями. Кроме того, учитывалась перестройка атомных орбиталей после образования глубокой $3d$ дырки. Результаты, полученные в [45] хорошо согласуются с представленными здесь.

Мы показали, что сильное межканальное взаимодействие между переходами из спин-орбитальных расщепленных $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ в Хе, Cs и Ва, приводит к существенным вариациям в спин - поляризационных параметрах $3d_{5/2}$ подболочек в областях дополнительных максимумов.

Крупные вариации этих параметров в окрестности порога особенно важны. Они вызваны довольно резкими изменениями разностей фазовых сдвигов и их функциями синусов и косинусов в выражении (5.27) для спин - поляризационных параметров.

Формулы (5.32) и (5.33) использовались в [52] для вычисления недипольных поляризационных параметров. На результаты для $3d_{5/2}$ уровня сильно воздействуют максимумы $3d_{3/2}$ уровня, но абсолютная величина соответственных параметров очень мала.

Литература к гл. 5

1. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 15-16.
2. *Амусья М.Я., Чернышева Л.В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983.
3. *Амусья М.Я., Иванов В.К.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41, № 12. С. 2509-2517.
4. *Houlgate R.G., West J.B., Codling K., Marr G.V.* J. Phys. B 1974. V. 7. P. L470-L473; J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1976. V. 9. P. 205-209.
5. *Dehmer J.L., Chupka W.A., Berkowitz J., Jivory W.T.* Phys. Rev A. 1975. V. 12. P. 1966-1977.
6. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K.* Phys. Lett. A. 1976. V. 59. P. 194-196.
7. *Lynch M.J., Gardner J.L., Codling K., Marr G.V.* Phys. Lett. A. 1973. V. 43. P. 237-238.
8. *Torop L., Morton J., West J.B.* J. Phys. B. 1976. V. 9. P. 2035-2041.
9. *Krause M.O., Carlson T.A., Woodruff P.R.* Phys. Rev. A. 1981. V. 24. P. 1374-1385.
10. *Southworth S., Becker U., Truesdale C.M., Kobrin P.H., Lindle D.W., Owaki S., Shirley D.A.* Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 261-273.
11. *Cherepkov N.A.* Phys. Lett. A. 1978. V. 66. P. 204-206.
12. *White M.G., Southworth S.H., Kobrin P., Poliakoff E.D., Rosenberg R.A., Shirley D.A.* Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1661-1664, *Derenbach H., Schmidt V.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1983. V. 16. P. L337-L342.
13. *Johnson W.R., Lin C.D., Cheng K.T., Lee C.M.* Phys. Scr. 1980. V. 21. P. 409-420.
14. *Dolmatov V.K., Amusia M.Ya.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. L281-L285.
15. *Амусья М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г.* ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-40.
16. *Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G.* Phys. Lett A. 1974. V. 47. P. 66-69.
17. *Cooper J.W.* Phys. Rev. A 1990. V. 42. P. 6942-6945; Phys. Rev. 1992. V. 45. P. 3362-3373; Phys. Rev. A 1993. V. 47. P. 1841-1851.
18. *Bechler A., Pratt R.H.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 6400-6413.
19. *Sommerfeld A.* Wave mechanics. London: Matheun, 1930.

20. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A.* Case Studies in Atomic Physics 1975. V. 5, N 2. P. 47-179.
21. *Krassig B., Jung M., Gemmell D.S., Kanter E.P., LeBrun T., Southworth S.H., Young L.* Phys. Rev. Lett. 1995. V. 175. P. 4736-4739.
22. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 1999. V. 59. P. R2544-R2547.
23. *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К.* Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6, № 23. С. 1465-1467.
24. *Dolmatov V.K., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 939-942.
25. *Cherepkov N.A., Semenov S.K.* J. Phys. B. 2001. V. 34. P. L495-L502.
26. *Kanter E.P., Krassig B., Southworth S.H., Guillemin R., Hemmers O.D., Lindle W., Wehlitz R., Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Martin N.L.S.* Phys. Rev. A. 2003. V. 68. P. 012714-1-10.
27. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 052506.
28. *Hemmers O., Guillemin R., Kanter E.P., Krassig B., Lindle D., Southworth S.H., Wehlitz R., Baker J., Hudson A., Lotrakul M., Rolles D., Stolte W.C., Tran I.C., Wolska A., Yu S.W., Amusia M.Ya., Cheng K.T., Chernysheva L.V., Johnson W.R., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91(5). P. 053002/1-4.
29. *Kivimäki A., Hergenhahn U., Kempgens B., Hentges R., Piancastelli M.N., Maier K., Ruedel A., Tulkki J.J., Bradshaw A.M.* Phys. Rev. 2000. V. 63. P. 012716.
30. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Manson S.T., Msezane A.Z., Radoevic V.* Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 093002.
31. *Johnson W.R., Lin C.D.* Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 964-971; *Johnson W.R., Cheng K.T.* Phys. Rev. A, 1979. V. **20**. P. 978-989.
32. *Radojevic V., Davidovic D., Amusia M.Ya.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 022719.
33. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., Msezane A.Z.* INFN Frascati Physics series, 2003. V. XXXII. P. 3-8.
34. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., Msezane A.Z. M.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67 (6). P. 060702-1-4.
35. VUV and Soft X-Ray Photoionization, ed. U. Becker and D. A. Shirley / *Heinzmann U., Cherepkov N. A.* N.-Y. and London: Plenum Press, 1996. P. 521-559.
36. *Cherepkov N. A.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 119-121.
37. *Черепков Н. А.* ЖЭТФ. 1973. Т. 65 С. 933-946.

38. *Cherepkov N. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14 P. L73-L78.
39. *Fano U.* Phys. Rev. 1969. V. 178. P. 131-136.
40. *Черепков Н. А.* Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. С. 1067-1075.
41. *Müller M., Bowering N., Svensson A., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 2267S-2275S.
42. *Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1980. V. 13. P. 4353-4366; V. 13. P. 4367-4381.
43. *Heckenkamp C., Schäfers F., Schönhense G., Heinzmann U.* Z. Phys. D. 1986. V. 2. P. 257-274.
44. *Snell G., Hergenhahn U., Müller N., Drescher M., Viefhaus J., Becker U., Heinzmann U.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 032712.
45. *Cherepkov N. A.* Adv. At. Mol. Phys. 1983. V. 19. P. 395-447.
46. *Zimmermann B., Snell G., Schmidtke B., Viefhaus J., Cherepkov N. A., Langer B., Drescher M., Müller M., Heinzmann U., Becker U.* Phys. Rev. A. 2001. V. 64. P. 062501.
47. *Schmidtke B., Drescher M., Cherepkov N. A., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 2451-2466.
48. *Cherepkov N. A., Semenov S. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. L211-L217.
49. *Cherepkov N. A., Semenov S. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. L495-L502.
50. *Cherepkov N. A., Semenov S. K., Drescher M., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 36. P. 3063-3078.
51. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. 70, P. 062709/1-8.
52. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.* J. Phys. B. 2005. V. 38, P. 1133-1142.

Рисунки к главе 5

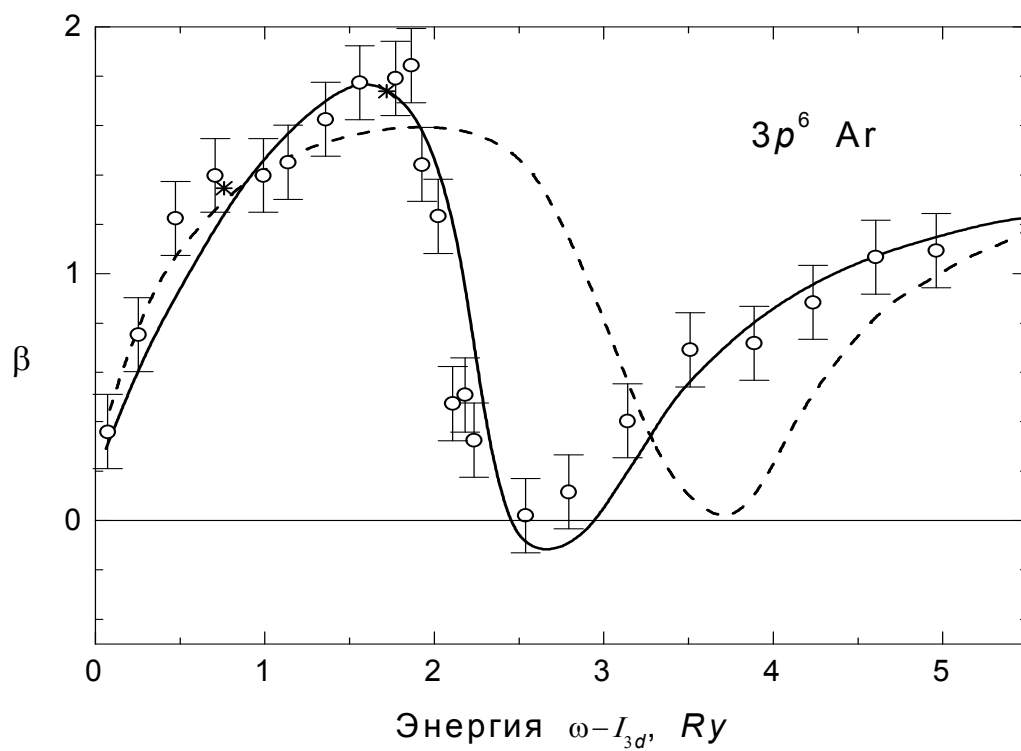


Рис.5.1.

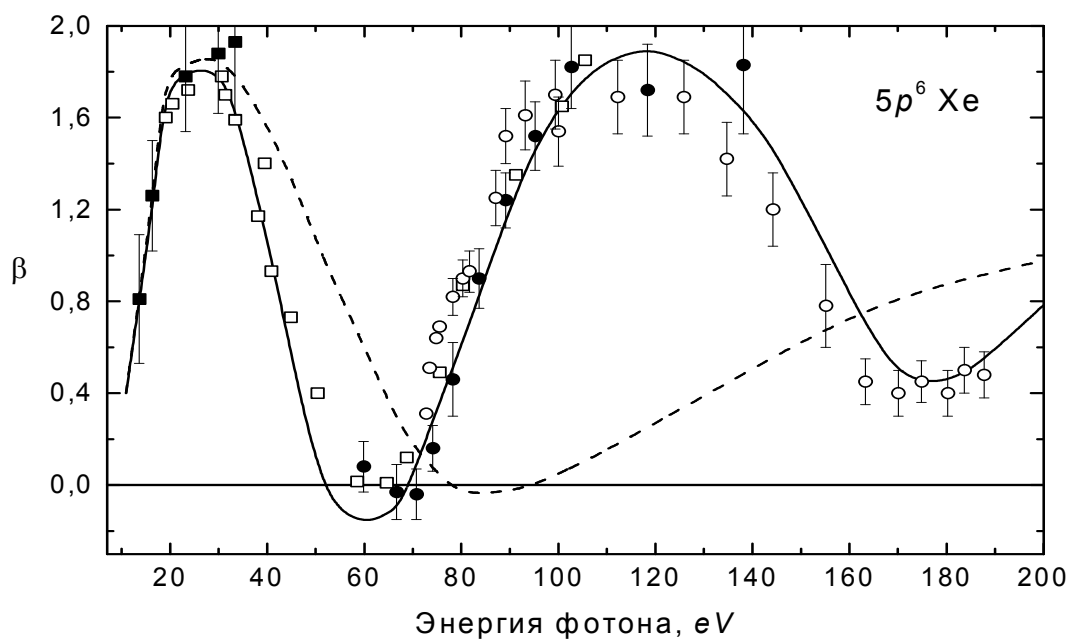


Рис.5.2

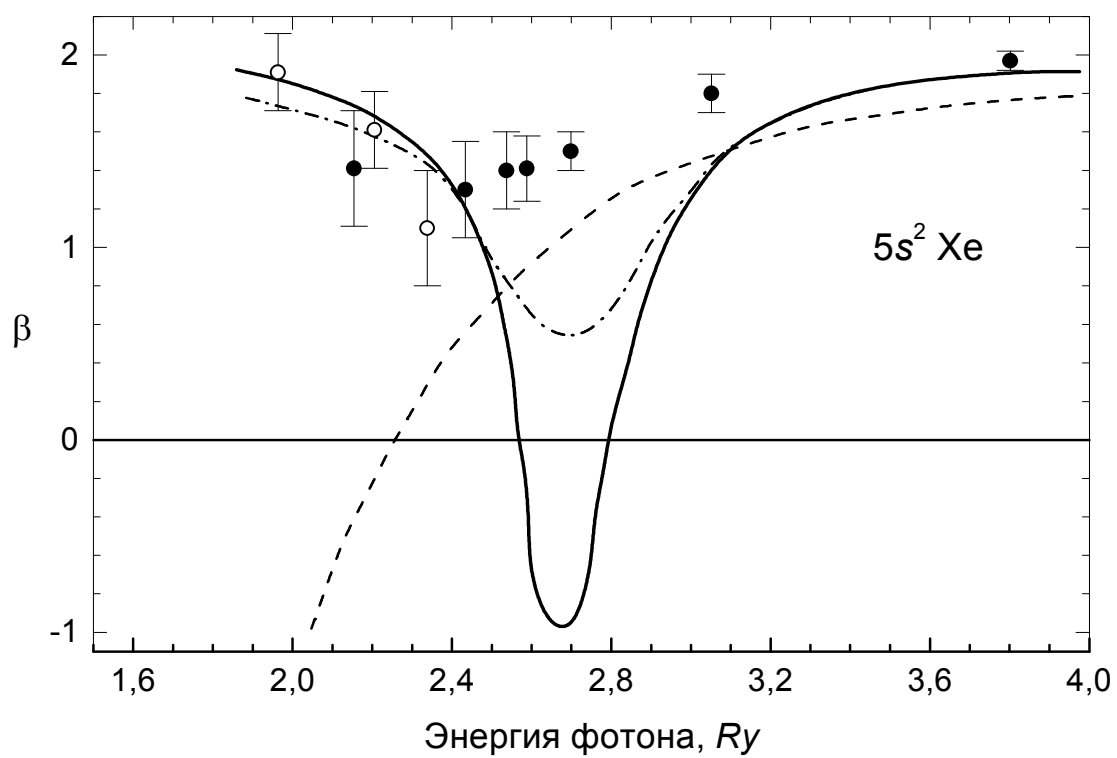


Рис. 5.3

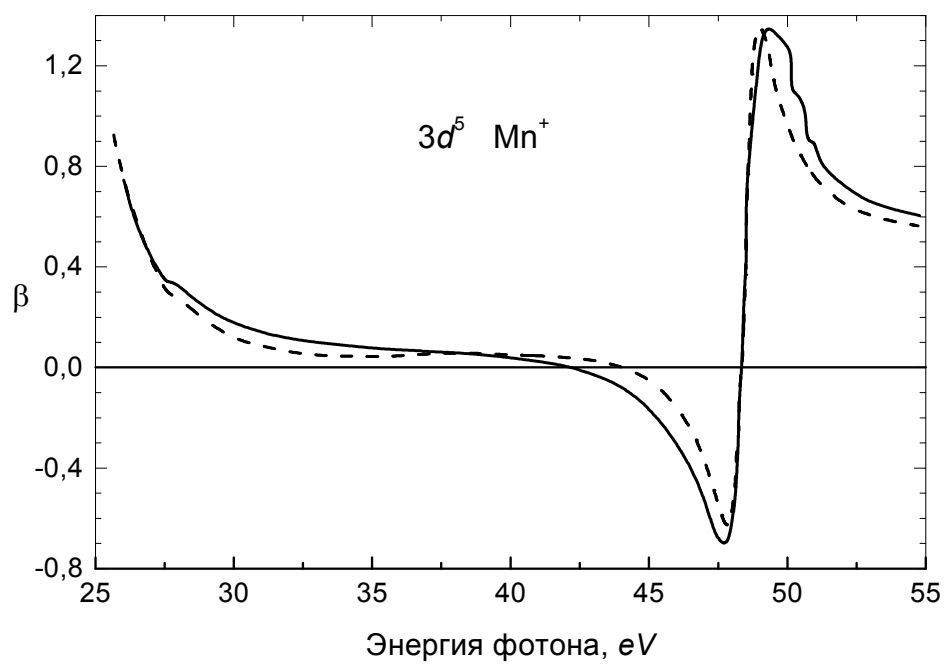


Рис.5.4

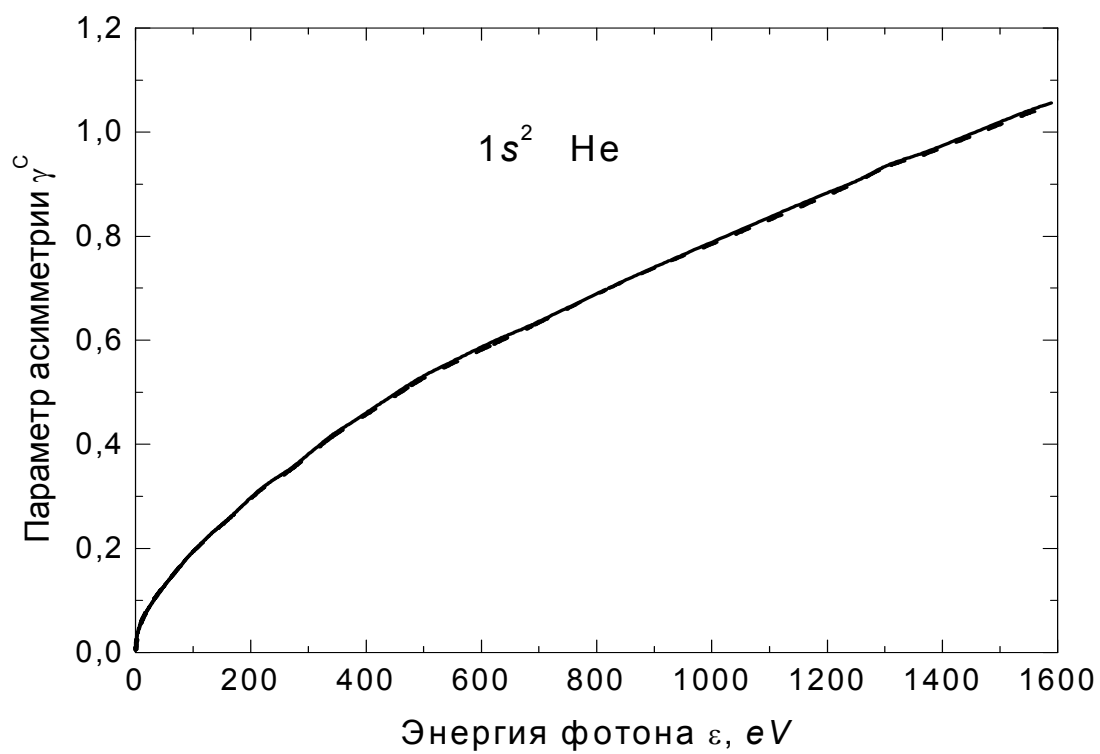


Рис.5.5.

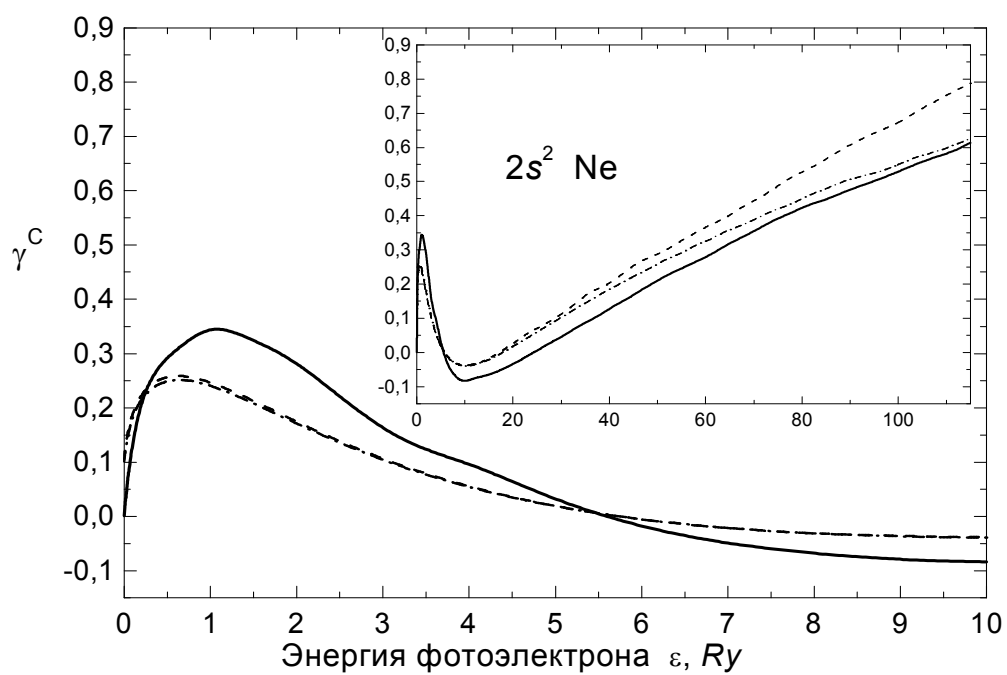


Рис.5.6

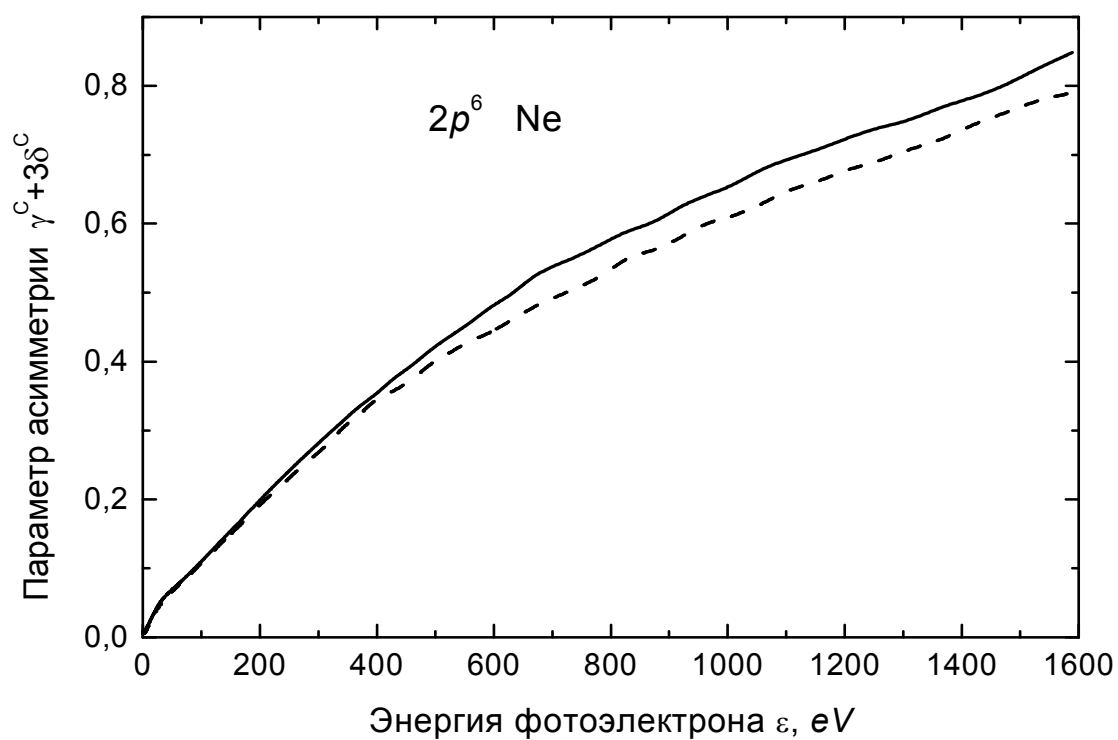


Рис. 5.7.

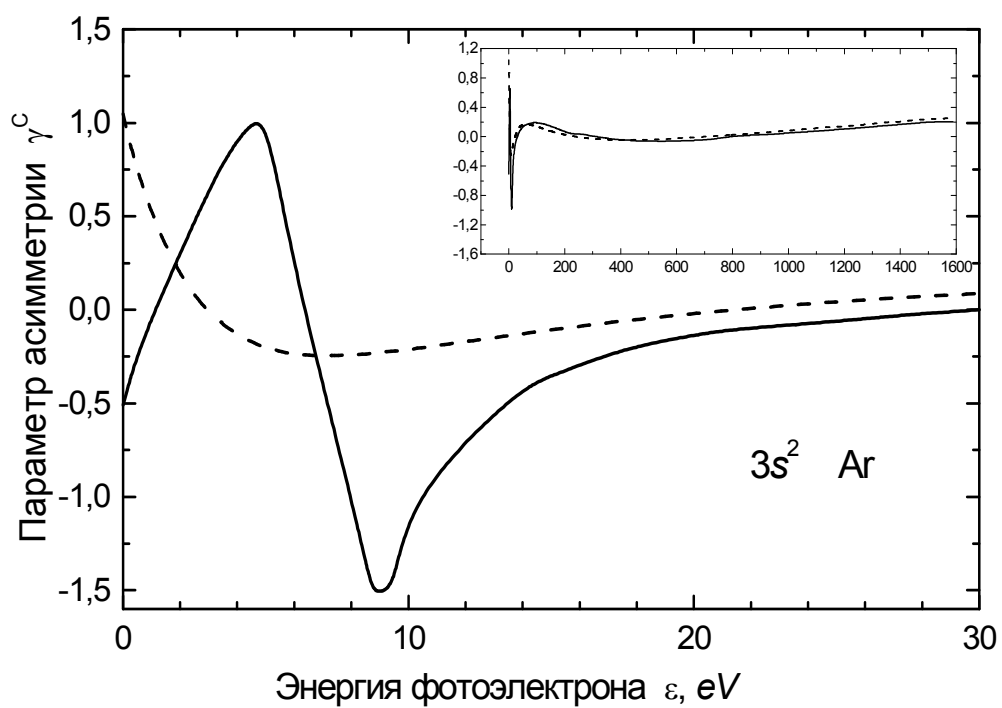


Рис.5.8

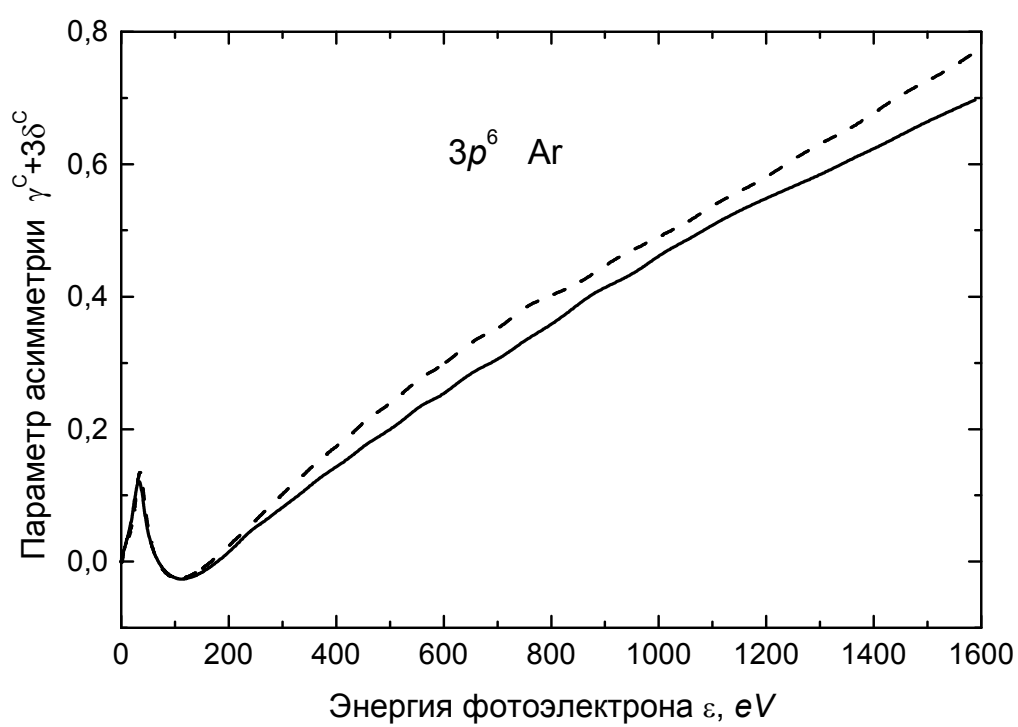


Рис.5.9.

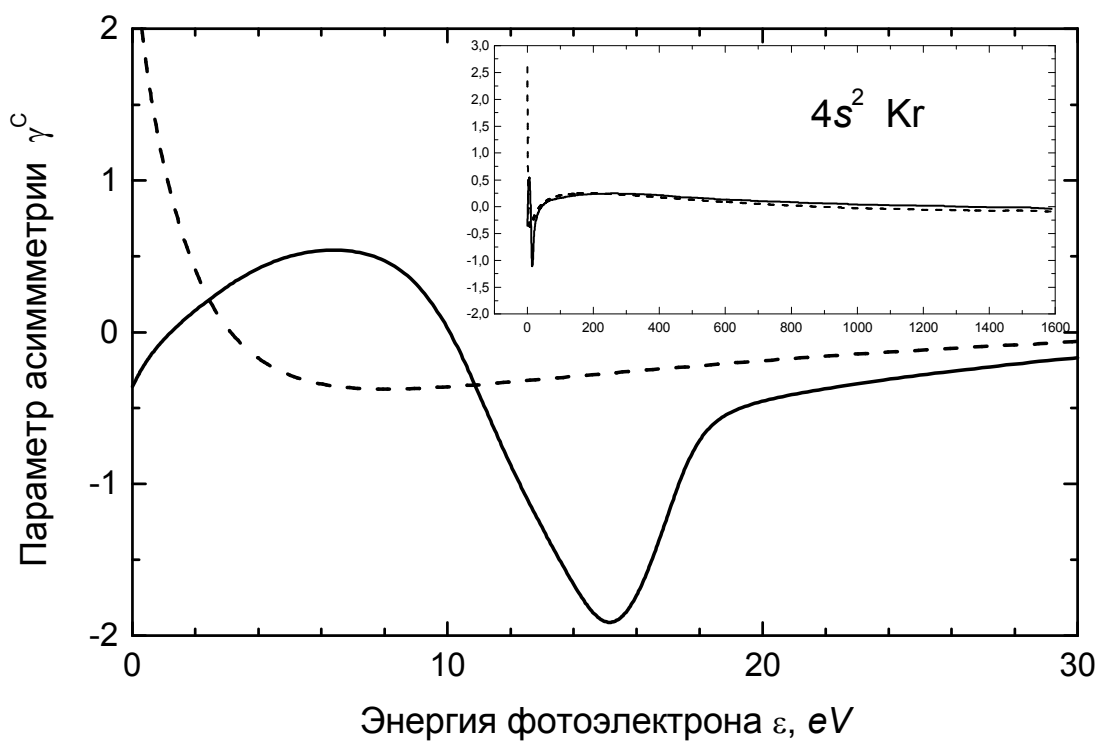


Рис. 5.10.

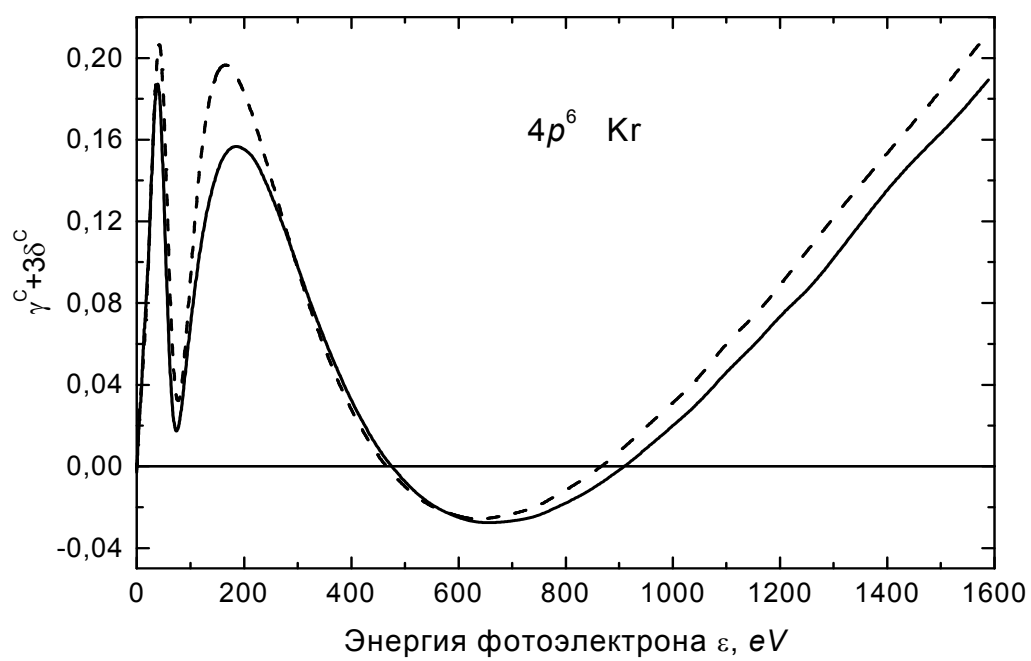


Рис.5.11.

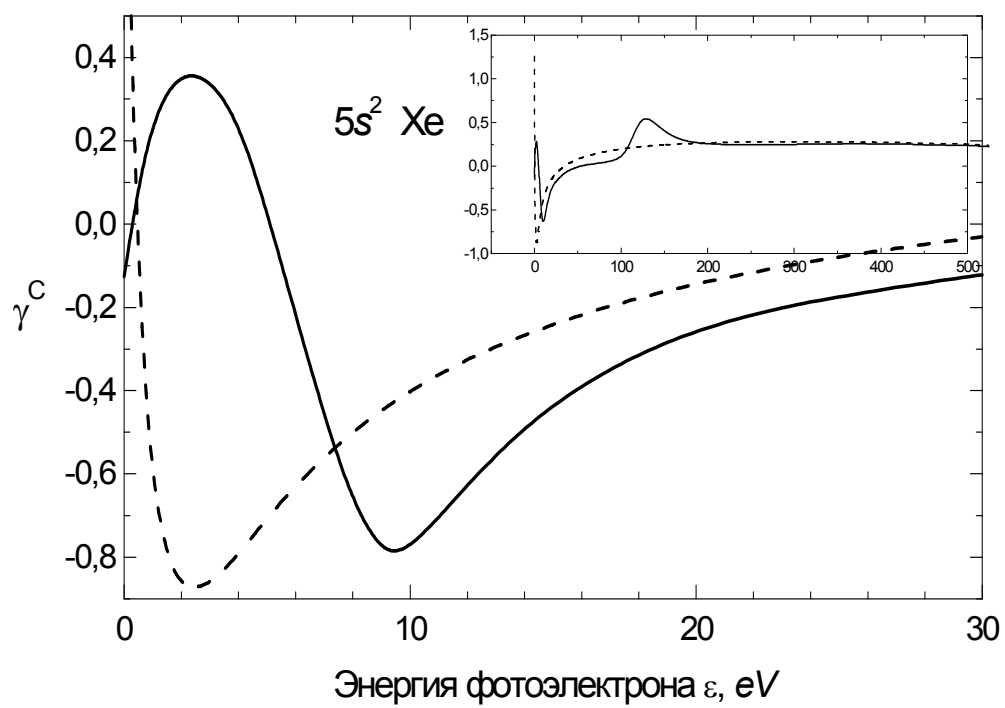


Рис.5.12.

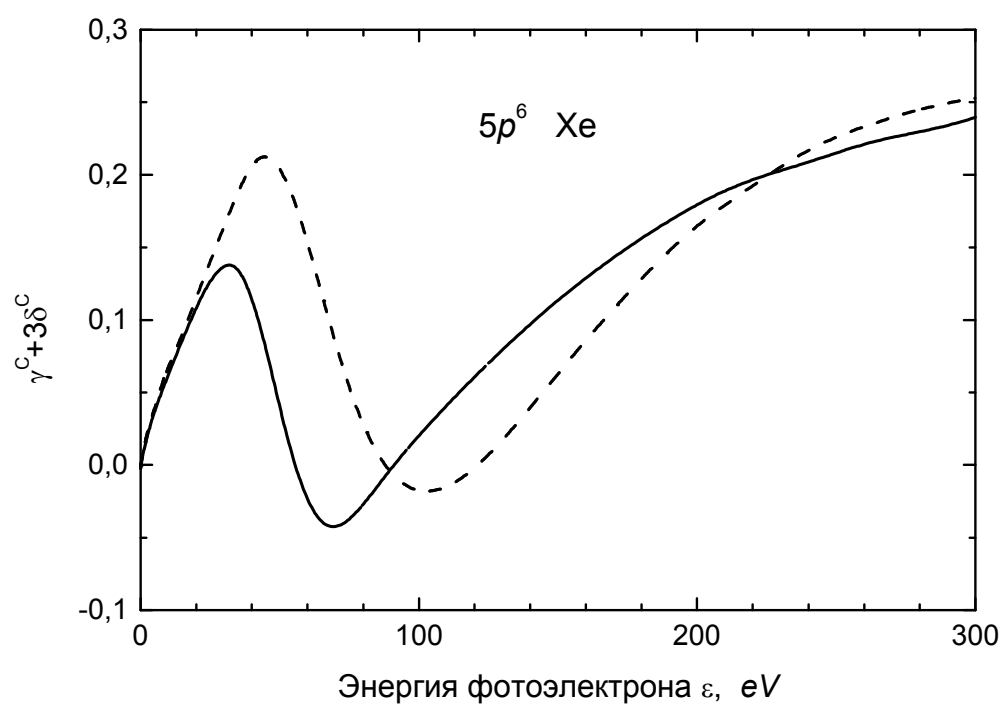


Рис. 5.13.

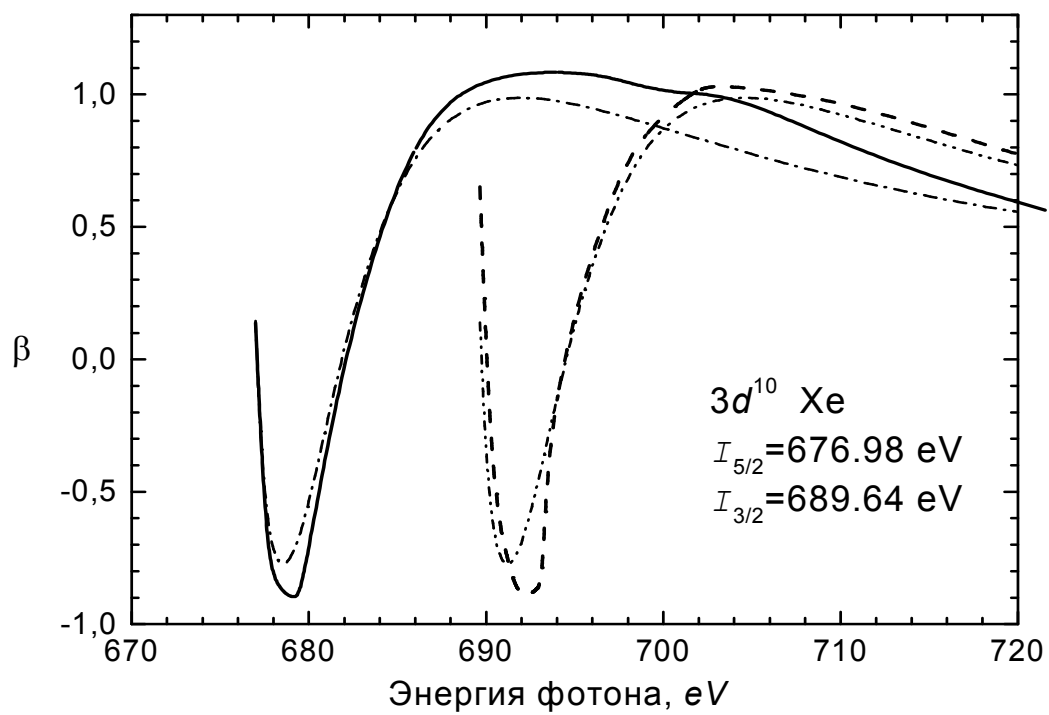


Рис. 5.14.

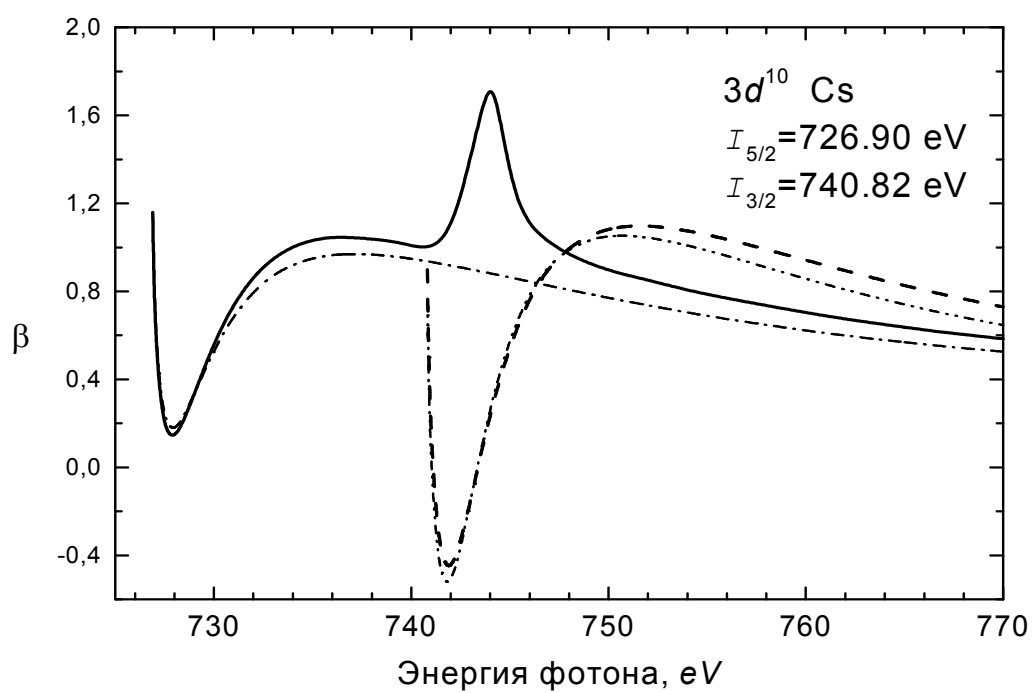


Рис. 5.15.

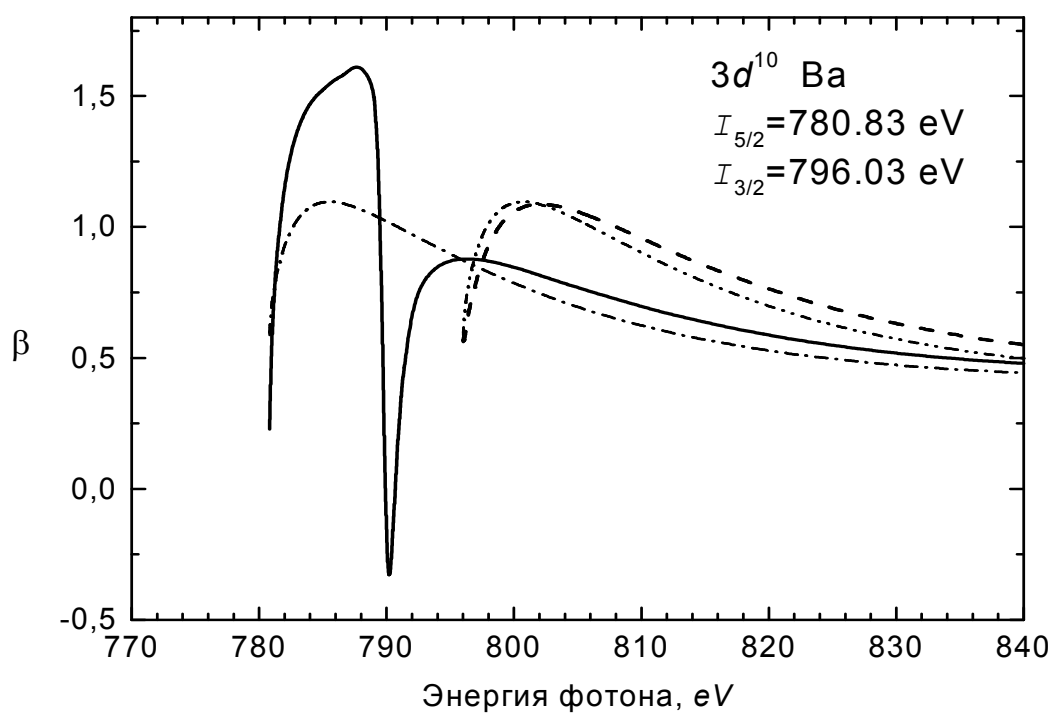


Рис. 5.16.

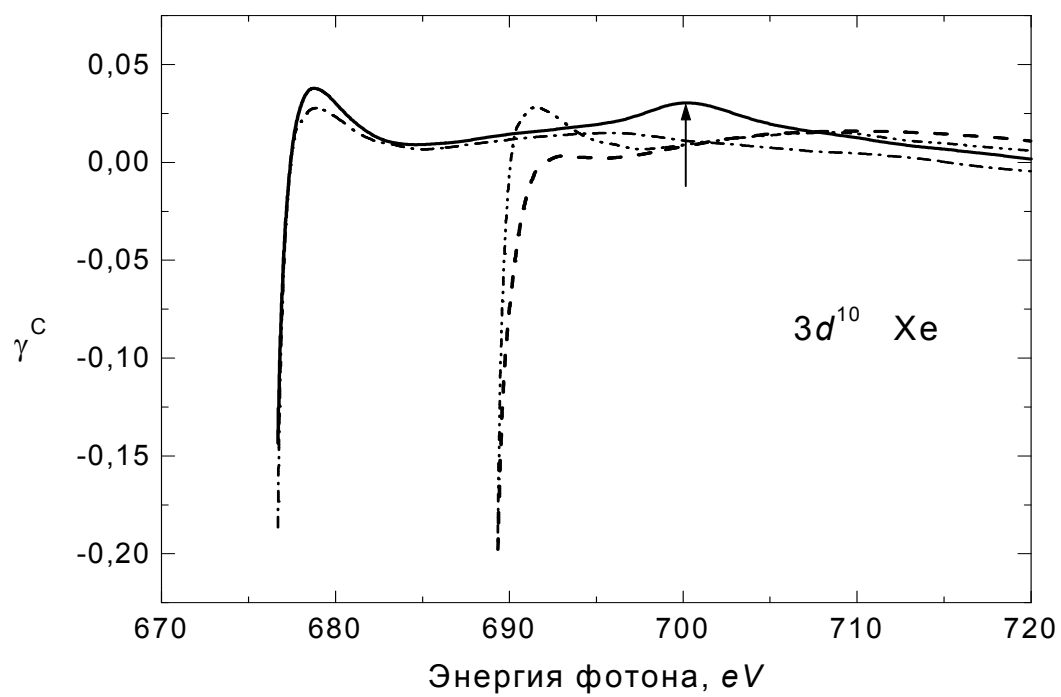


Рис.5.17.

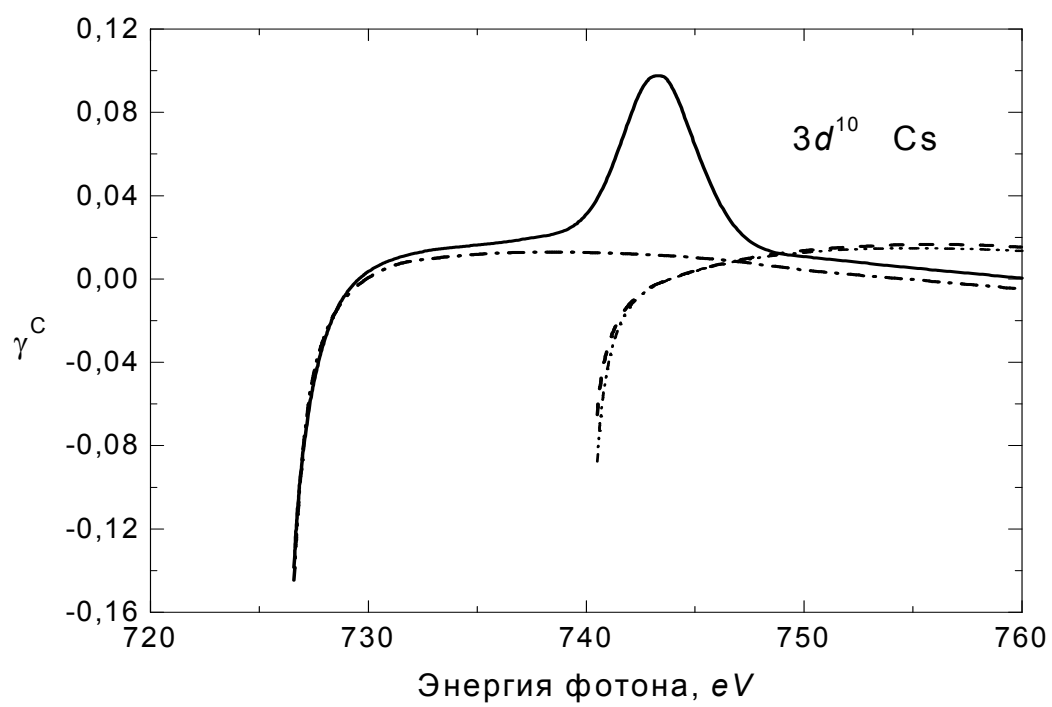


Рис.5.18.

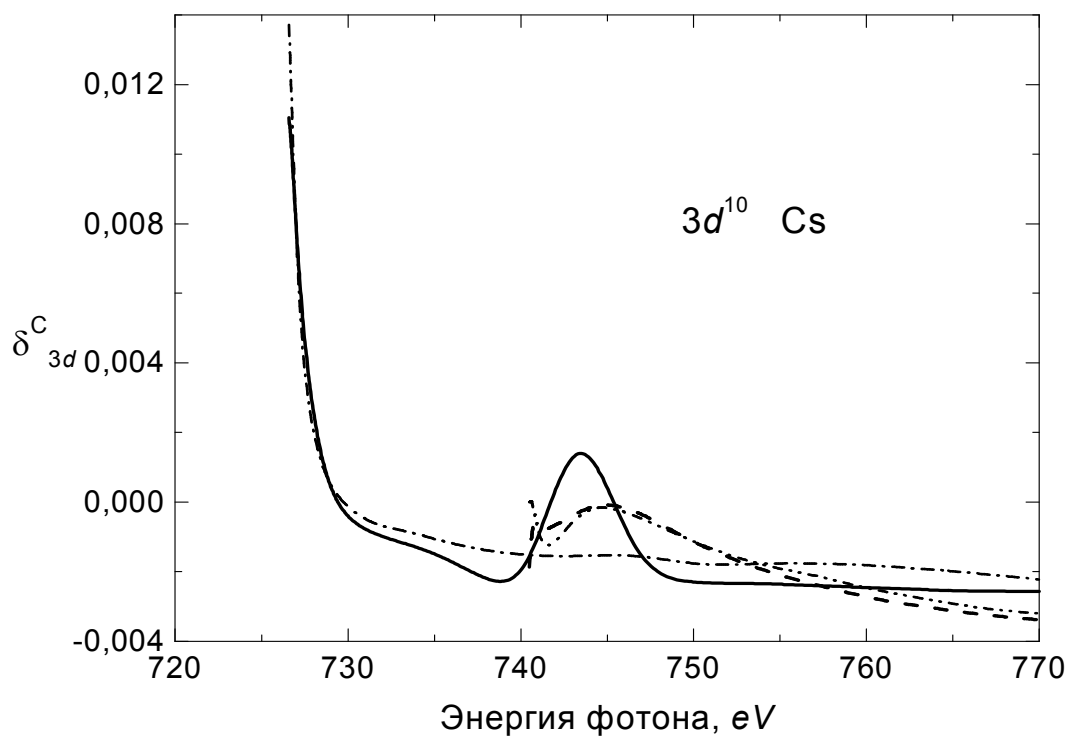


Рис.5.19.

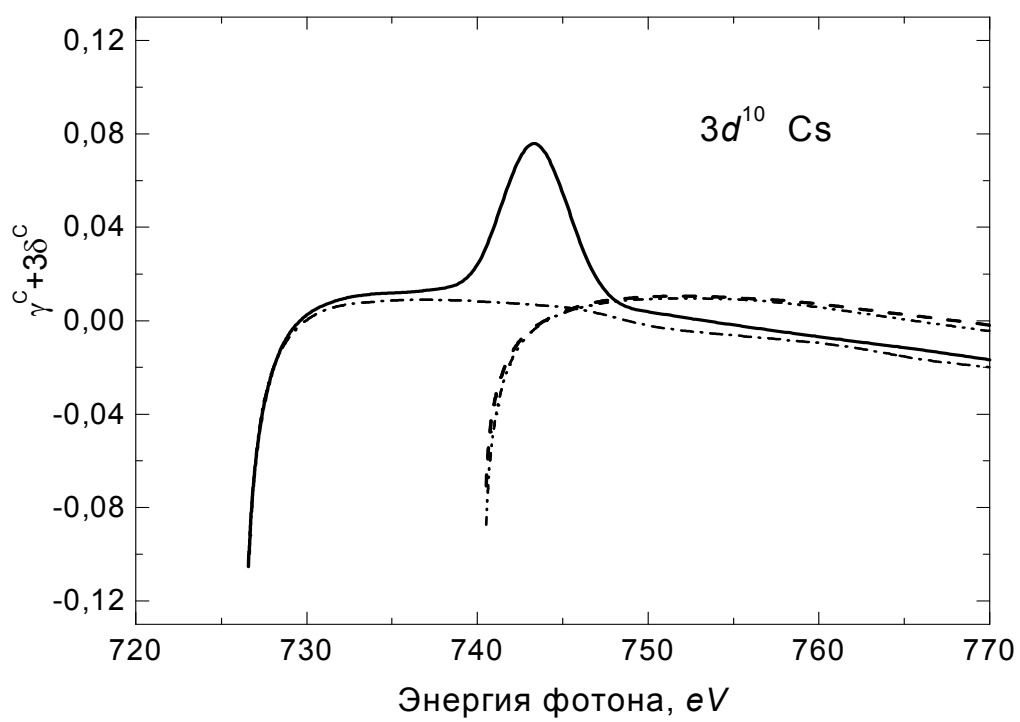


Рис.5.20

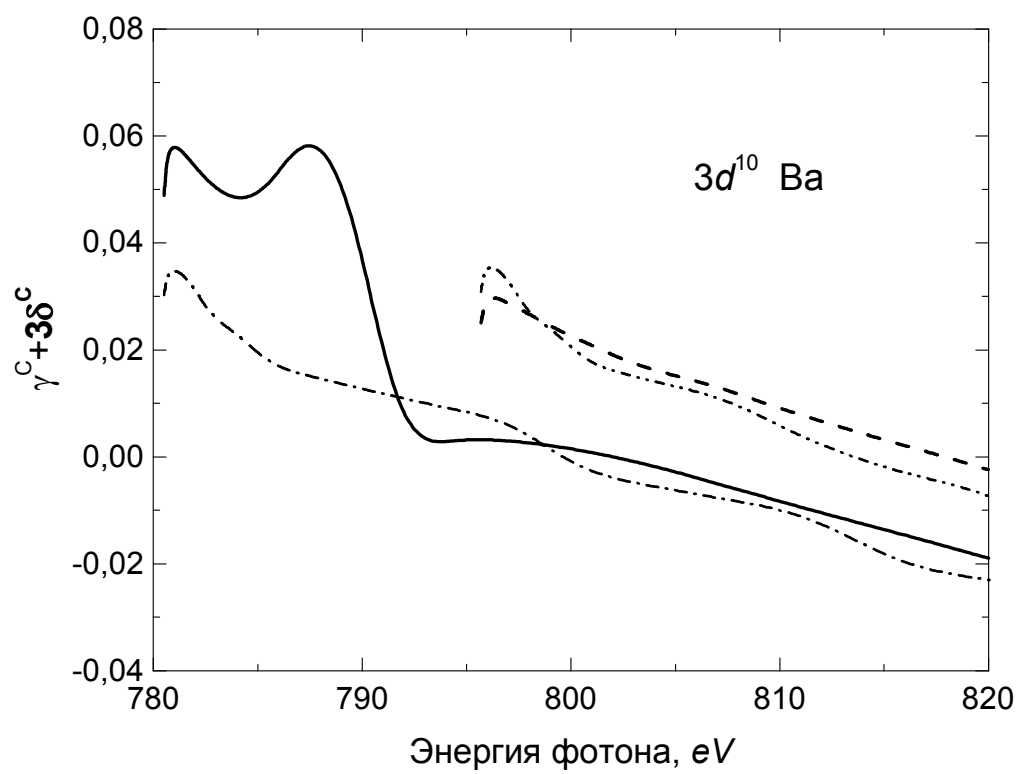


Рис.5.21.

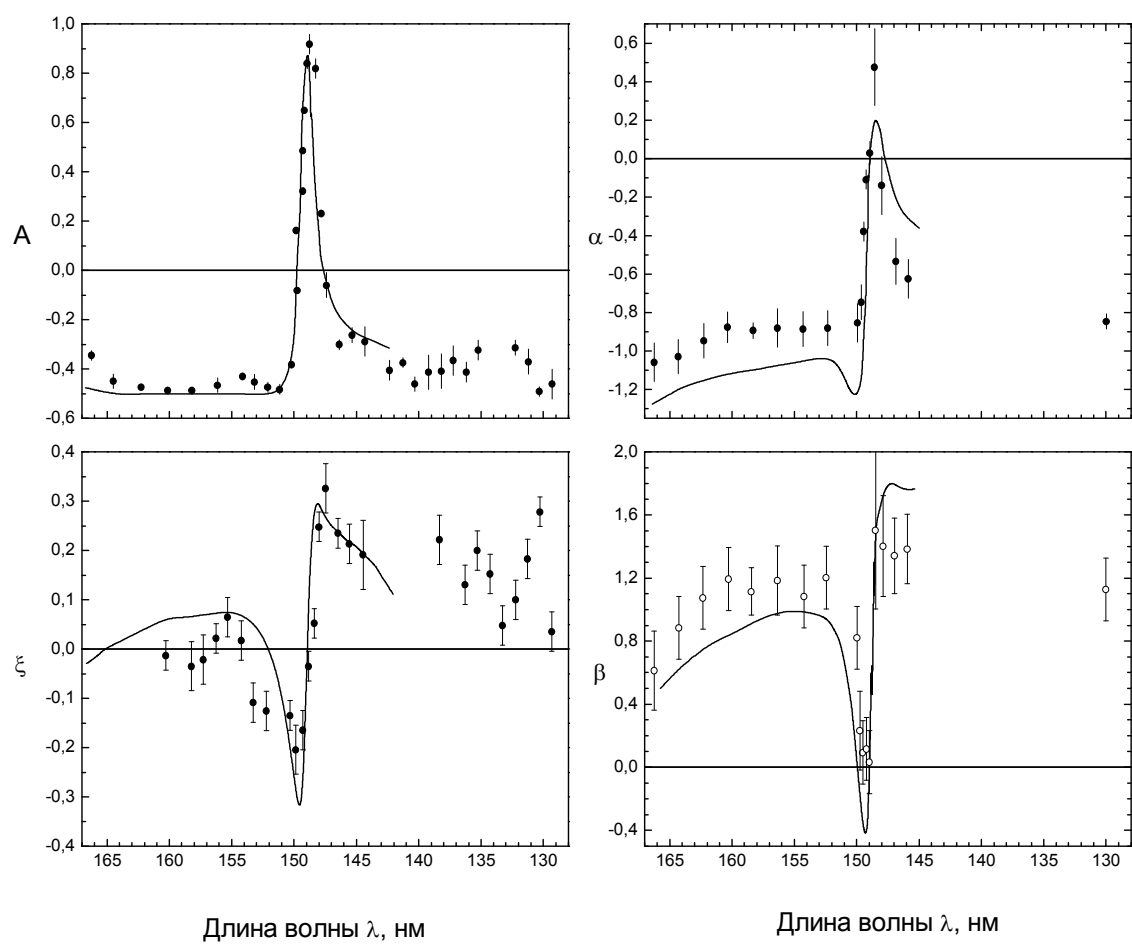


Рис.5.22.

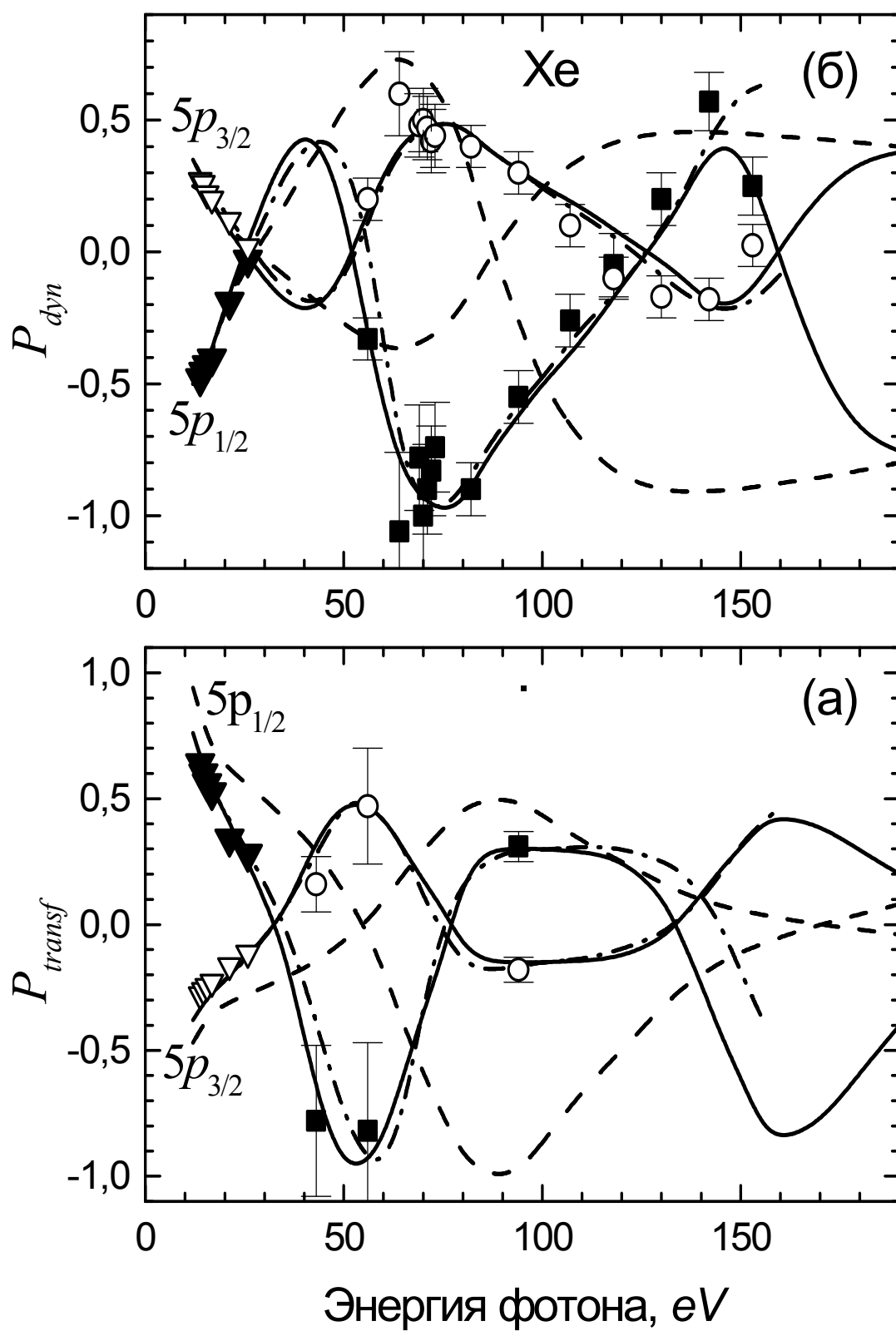


Рис. 5.23.

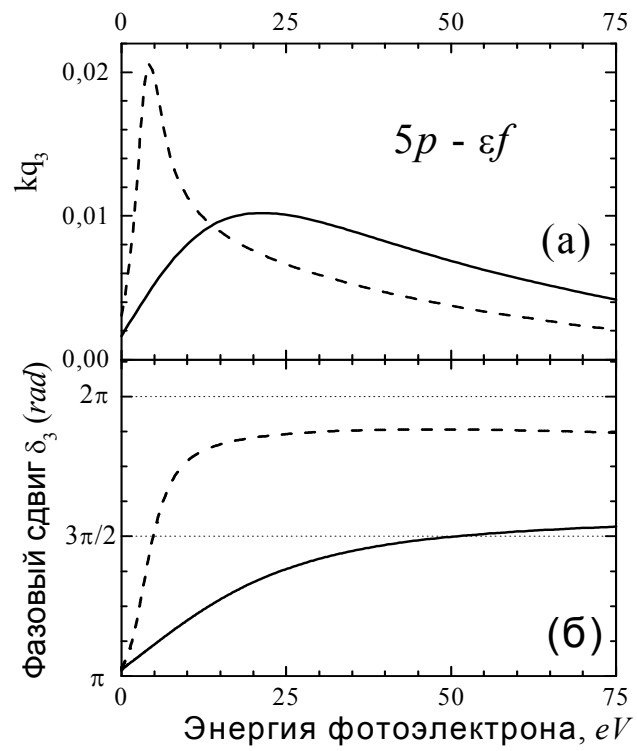


Рис.5.24.

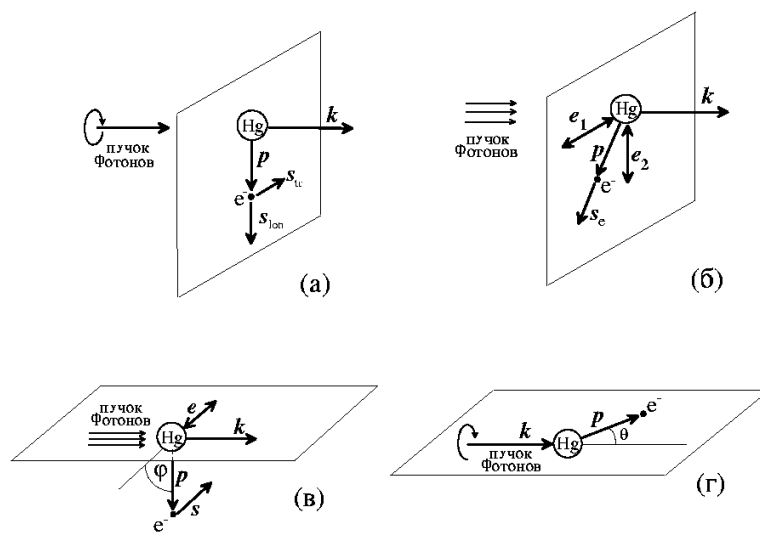


Рис. 5.25.

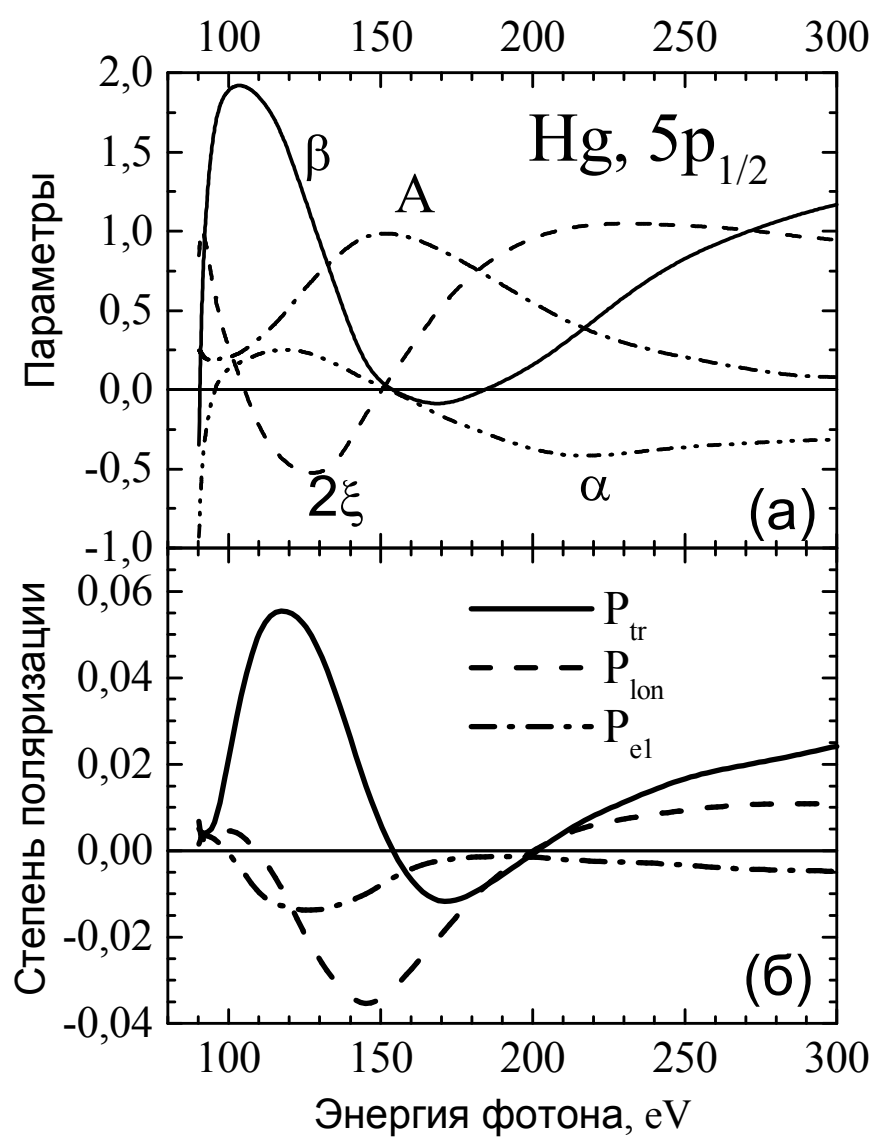


Рис. 5.26.

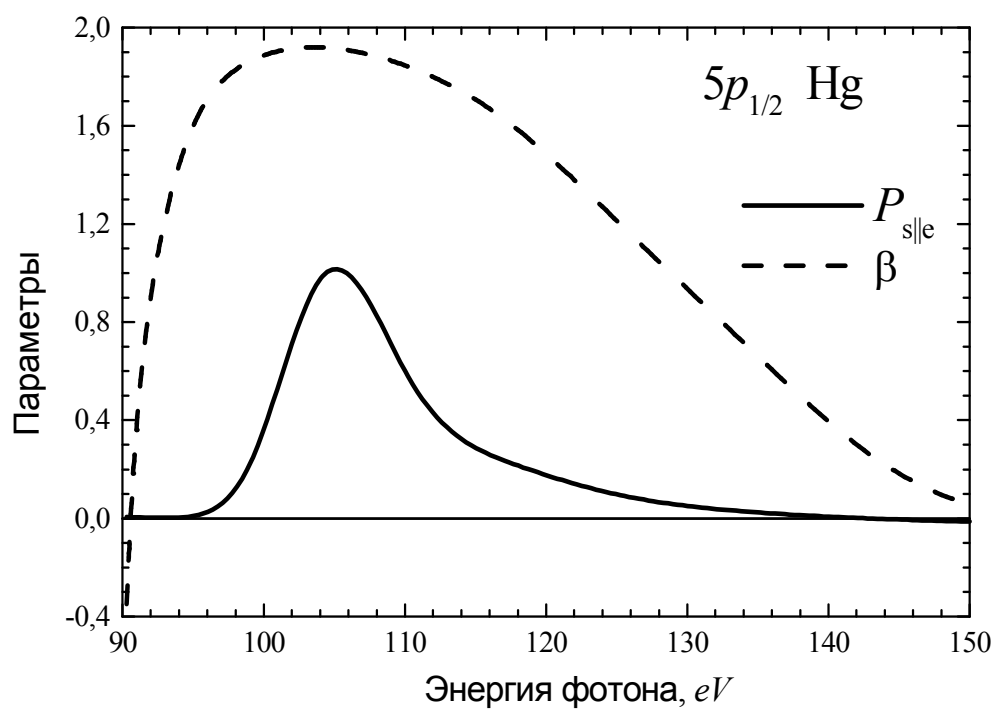


Рис. 5.27.

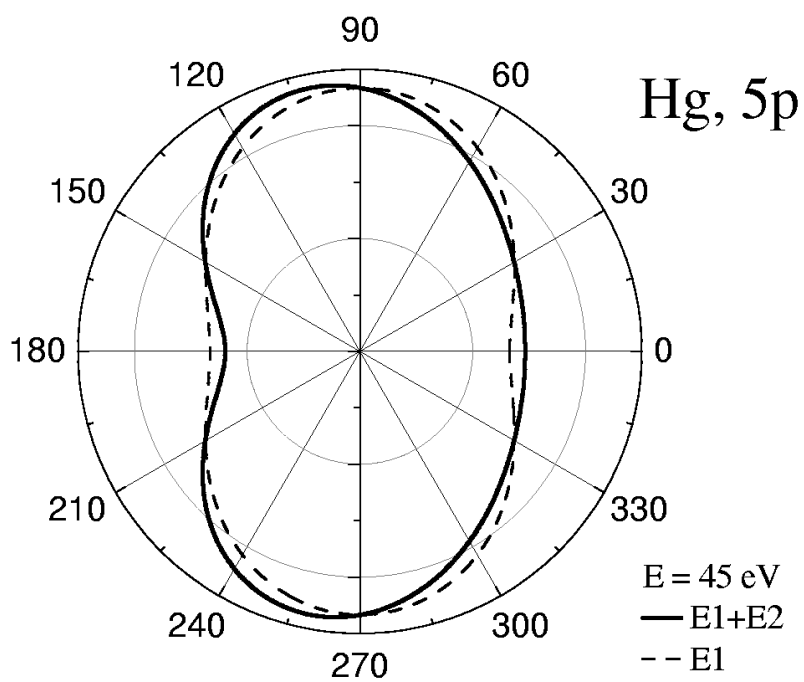


Рис. 5.28.

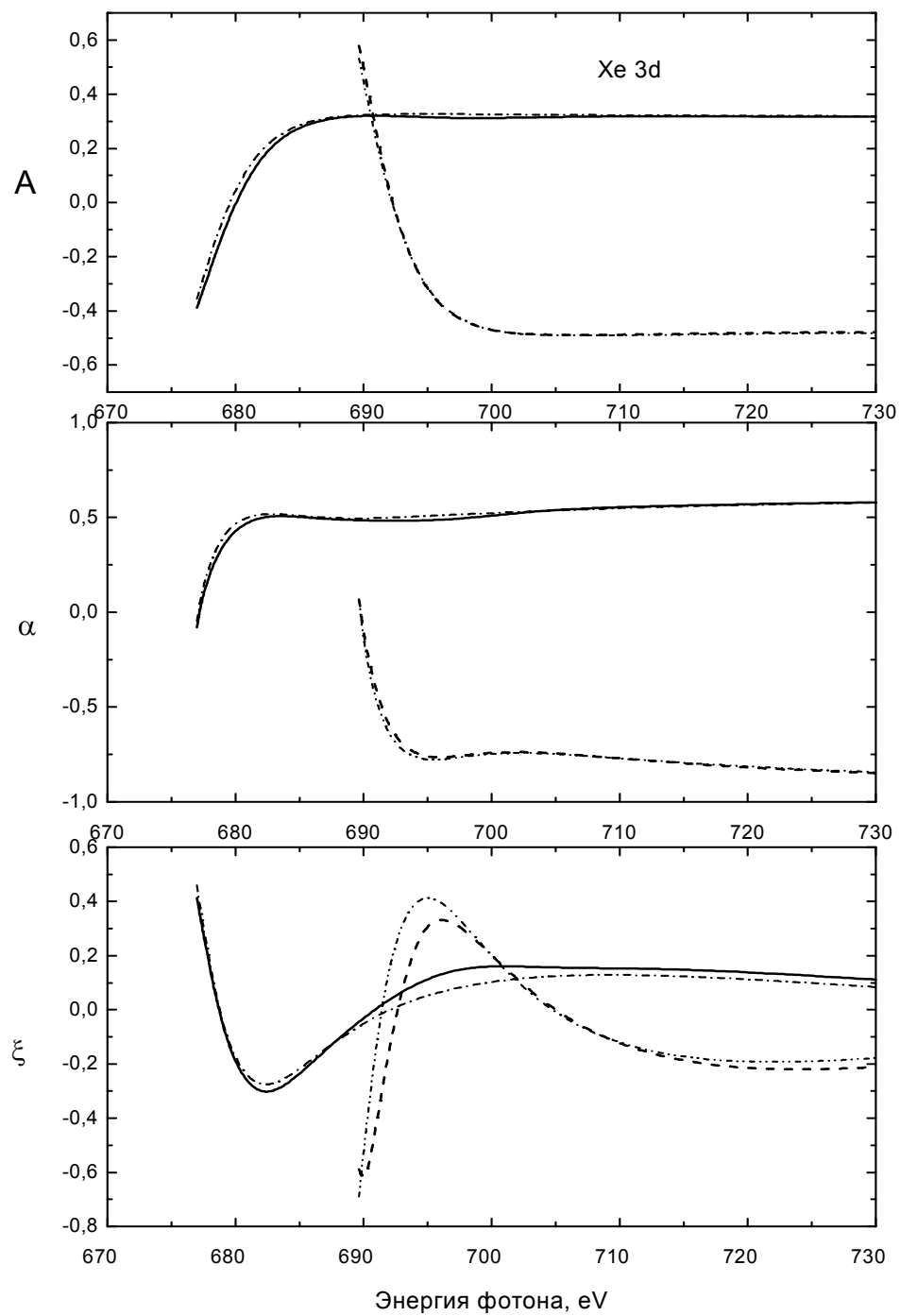


Рис.5.29

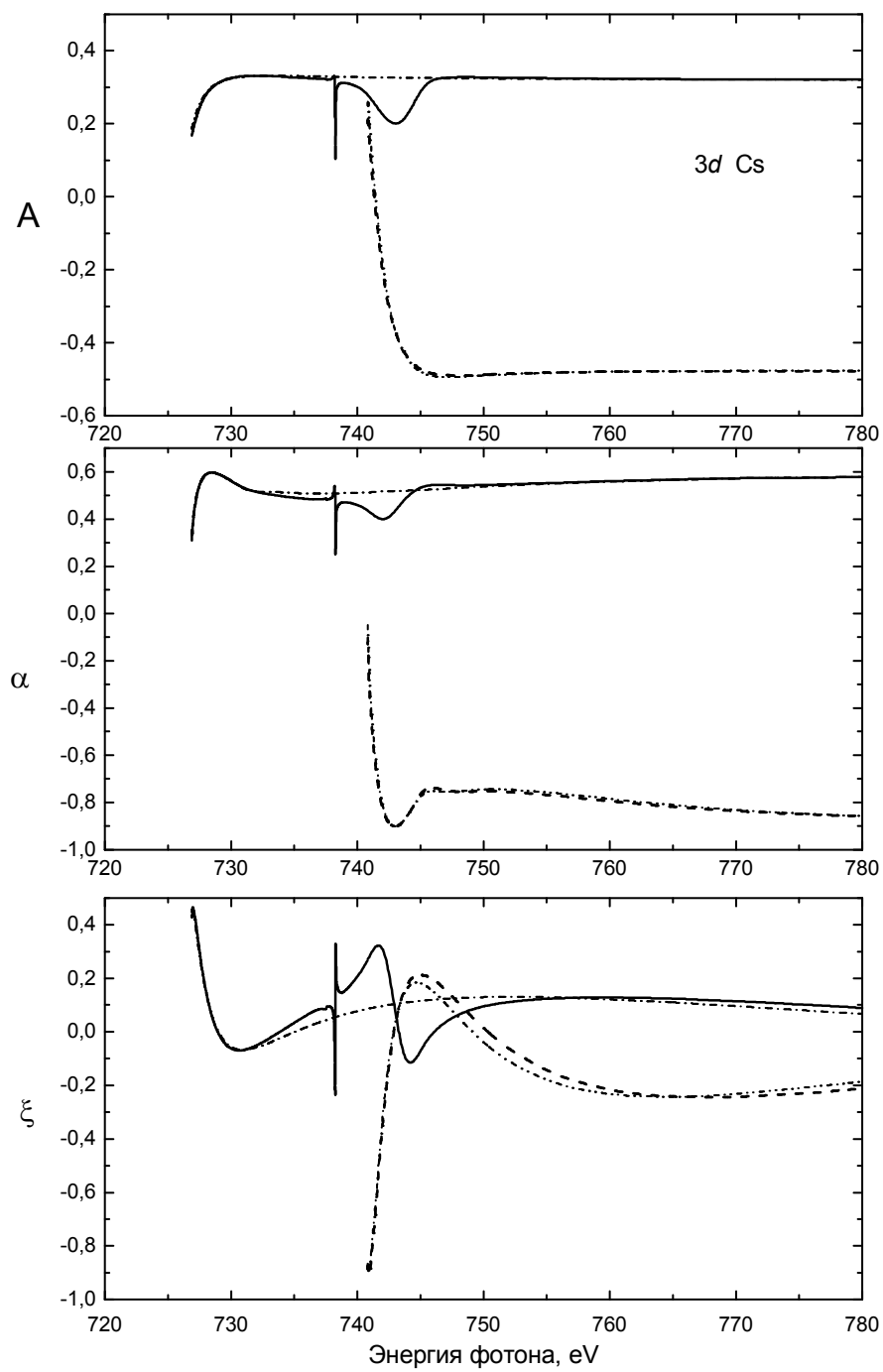


Рис.5.30

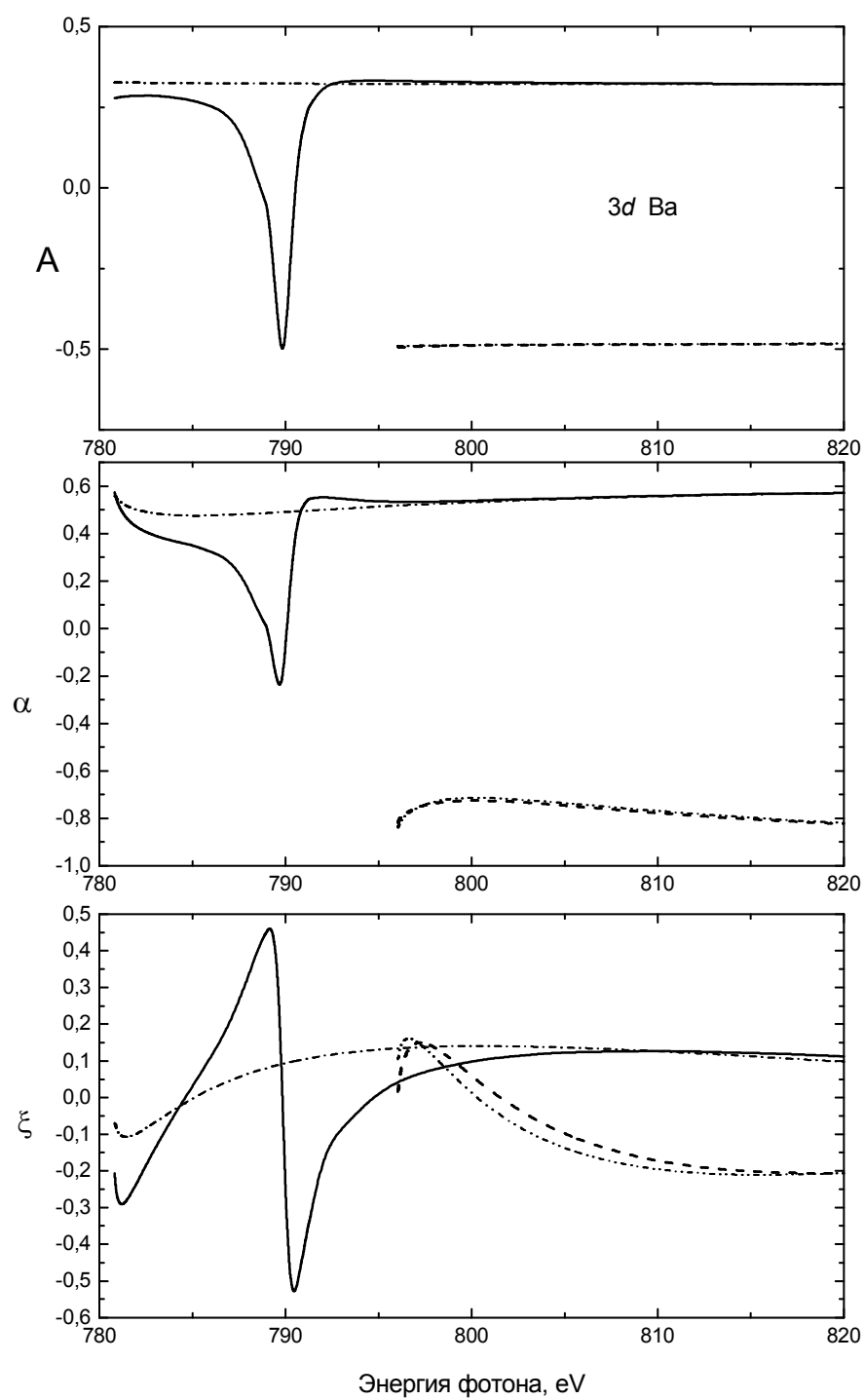


Рис. 5.31

Рис.5.1. **Параметр угловой анизотропии для $3p^6$ электронов Ag**. Сплошная линия – ПСФО, пунктир – ХФ, точки – эксперимент [4], звездочки – эксперимент [5].

Рис.5.2. **Параметр угловой анизотропии $\beta_{5p}(\omega)$ фотоэлектронов из $5p^6$ оболочки Хе**. Пунктир - расчет ПСФО с учетом взаимодействия только $5p^6$ электронов, сплошная линия - ПСФО с учетом межоболочечного взаимодействия. Экспериментальные точки из работ [7-10].

Рис.5.3. **Параметр угловой анизотропии $5s^2$ электронов Хе**. Сплошная линия – ПСФО, пунктир – ХФ, штрих-пунктир – релятивистское РПСФ [13], точки и кружки - эксперимент [12].

Рис.5.4. **Параметр угловой анизотропии $3d$ электронов в Mn^+** . Сплошная линия – ПСФО с включением только $3p \rightarrow 3d$ перехода, пунктир – ПСФО с дополнительным включением $3p \rightarrow 4s$ перехода.

Рис.5.5. **Недипольный параметр $\gamma_{1s}^C(\omega)$ для Не**. Пунктир – ХФ, сплошная линия – ПСФО.

Рис.5.6. **Недипольный параметр $\gamma_{2s}^C(\omega)$ для Не**. Пунктир – ХФ, r -форма, штрих - пунктир – ХФ, ν -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис. 5.7. **Недипольный параметр $\lambda_{2p} = \gamma_p^C + 3\delta_p^C$ для $2p$ -электронов Не**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия - ПСФО.

Рис.5.8. **Недипольный параметр угловой анизотропии γ_{3s}^C для Ag**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия - ПСФО.

Рис.5.9. **Недипольный параметр λ_{3p} для Ag**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис. 5.10. **Недипольный параметр γ_{4s}^C для Kr**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис.5.11. **Недипольный параметр для $4p$ электронов Kr**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис.5.12. **Недипольный параметр для $5s$ электронов в Хе**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис. 5.13. **Недипольный параметр для $5p$ электронов в Хе**. Пунктир - ХФ, r -форма, сплошная линия – ПСФО.

Рис. 5.14. Дипольные параметры угловой анизотропии $\beta(\omega)$ $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Хе. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис. 5.15. Дипольные параметры угловой анизотропии $\beta(\omega)$ $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Cs. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих - пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис. 5.16. Дипольные параметры угловой анизотропии $\beta(\omega)$ $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Ва. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.17. Недипольный параметр угловой анизотропии γ_{3d}^C для Хе. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.18. Недипольный параметр угловой анизотропии γ_{3d}^C для Cs. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.19. Недипольный параметр угловой анизотропии δ_{3d}^C для Cs. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.20. Недипольный параметр угловой анизотропии λ_{3d} для Cs. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.21. Недипольный параметр угловой анизотропии λ_{3d} для Ва. $3d_{5/2}$ -уровень: штрих-пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих – штрих - пунктир – ХФ, пунктир – СП ПСФО.

Рис.5.22. Спин - поляризационные параметры и параметр угловой анизотропии для фотоионизации атома Tl ($6s^26p$) в окрестности автоионизационного резонанса $6s6p^2$. Сравнение экспериментальных данных [41] (точки) с предсказанными теоретическими зависимостями [40] (сплошные линии).

Рис.5.23. **Степень поляризации фотоэлектронов для $5p_{1/2}$ и $5p_{3/2}$ подболочек Хе.** (а) Спиновая поляризация P_{trans} . (б) Спиновая поляризация P_{dyn} . Пунктир – ХФ, сплошная линия – ПСФО, штрих-пунктир – релятивистское ПСФО, точки – эксперимент [46].

Рис.5.24. **Квадрупольные матричные элементы, умноженные на импульс фотона k (а), и фазы (б) для переходов $5p \rightarrow \epsilon f$ в атомах Hg, $Z=80$ (сплошная линия) и Rn, $Z=86$ (пунктир).** Расчеты ХФ [50].

Рис.5.25. **Различные геометрии эксперимента для наблюдения недипольных эффектов в спиновой поляризации фотоэлектронов [50].** (а) и (г) – циркулярно поляризованный свет, (б) и (в) – линейно поляризованный свет, \vec{e} – вектор поляризации фотона, \vec{s} – вектор спина электрона, \vec{p} и \vec{k} – импульсы электрона и фотона соответственно.

Рис.5.26. **(а) Дипольные поляризационные параметры для фотоионизации $5p_{1/2}$ подболочки Hg. (б). Степени поляризации фотоэлектронов для различных геометрий эксперимента, определяемые уравнениями (5.24)–(5.26).** Расчеты для дипольных переходов в ПСФО, для квадрупольных – в ХФ [50].

Рис. 5.27. **Спиновая поляризация фотоэлектронов, определяемая уравнением (5.27) для линейно поляризованного света при геометрии эксперимента показанной на рис. 5.25б (сплошная линия), и параметр анизотропии углового распределения β (пунктир).** Расчеты для дипольных переходов в ПСФО, для квадрупольных – в ХФ [50].

Рис. 5.28. **Угловое распределение фотоэлектронов для циркулярно поляризованного света при геометрии эксперимента, показанной на рис. 5.25г.** Пунктирная линия - расчет в дипольном приближении, сплошная линия - расчет с учетом квадрупольных поправок. Расчеты для дипольных переходов в ПСФО, для квадрупольных – ХФ [50].

Рис. 5.29. **Спин-поляризационные параметры $A^j(\omega)$, $\alpha^j(\omega)$ и $\xi^j(\omega)$ для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Хе в СП ПСФО и ХФ.** $3d_{5/2}$ - уровень: штрих – пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих-штрих-пунктир – ХФ, пунктир - СП ПСФО.

Рис. 5.30. **Спин-поляризационные параметры $A^j(\omega)$, $\alpha^j(\omega)$ и $\xi^j(\omega)$ для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Cs в СП ПСФО и ХФ.** $3d_{5/2}$ - уровень: штрих – пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих-штрих-пунктир – ХФ, пунктир - СП ПСФО.

Рис. 5.31. **Спин-поляризационные параметры $A^j(\omega)$, $\alpha^j(\omega)$ и $\xi^j(\omega)$ для $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ уровней Ва в СП ПСФО и ХФ.** $3d_{5/2}$ - уровень: штрих – пунктир – ХФ, сплошная линия – СП ПСФО; $3d_{3/2}$ -уровень: штрих-штрих-пунктир – ХФ, пунктир - СП ПСФО.

Литература к гл. 5

1. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 15-16.
2. *Амусья М.Я., Чернышева Л.В.* Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983.
3. *Амусья М.Я., Иванов В.К.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41, № 12. С. 2509-2517.
4. *Houlgate R.G., West J.B., Codling K., Marr G.V.* J. Phys. B 1974. V. 7. P. L470-L473; J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 1976. V. 9. P. 205-209.
5. *Dehmer J.L., Chupka W.A., Berkowitz J., Jivory W.T.* Phys. Rev A. 1975. V. 12. P. 1966-1977.
6. *Amusia M.Ya., Ivanov V.K.* Phys. Lett. A. 1976. V. 59. P. 194-196.
7. *Lynch M.J., Gardner J.L., Codling K., Marr G.V.* Phys. Lett. A. 1973. V. 43. P. 237-238.
8. *Torop L., Morton J., West J.B.* J. Phys. B. 1976. V. 9. P. 2035-2041.
9. *Krause M.O., Carlson T.A., Woodruff P.R.* Phys. Rev. A. 1981. V. 24. P. 1374-1385.
10. *Southworth S., Becker U., Truesdale C.M., Kobrin P.H., Lindle D.W., Owaki S., Shirley D.A.* Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 261-273.
11. *Cherepkov N.A.* Phys. Lett. A. 1978. V. 66. P. 204-206.
12. *White M.G., Southworth S.H., Kobrin P., Poliakoff E.D., Rosenberg R.A., Shirley D.A.* Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1661-1664, *Derenbach H., Schmidt V.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1983. V. 16. P. L337-L342.
13. *Johnson W.R., Lin C.D., Cheng K.T., Lee C.M.* Phys. Scr. 1980. V. 21. P. 409-420.
14. *Dolmatov V.K., Amusia M.Ya.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. L281-L285.
15. *Амусья М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г.* ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-40.
16. *Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G.* Phys. Lett. A. 1974. V. 47. P. 66-69.
17. *Cooper J.W.* Phys. Rev. A 1990. V. 42. P. 6942-6945; Phys. Rev. 1992. V. 45. P. 3362-3373; Phys. Rev. A 1993. V. 47. P. 1841-1851.
18. *Bechler A., Pratt R.H.* Phys. Rev. A. 1990. V. 42. P. 6400-6413.
19. *Sommerfeld A.* Wave mechanics. London: Matheun, 1930.
20. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A.* Case Studies in Atomic Physics 1975. V. 5, N 2. P. 47-179.
21. *Krassig B., Jung M., Gemmell D.S., Kanter E.P., LeBrun T., Southworth S.H., Young L.* Phys. Rev. Lett. 1995. V. 175. P. 4736-4739.

22. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 1999. V. 59. P. R2544-R2547.
23. *Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К.* Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6, № 23. С. 1465-1467.
24. *Dolmatov V.K., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 939-942.
25. *Cherepkov N.A., Semenov S.K.* J. Phys. B. 2001. V. 34. P. L495-L502.
26. *Kanter E.P., Krassig B., Southworth S.H., Guillemin R., Hemmers O.D. Lindle W., Wehlitz R., Amusia M.Ya, Chernysheva L.V., Martin N.L.S.* Phys. Rev. A. 2003. V. 68. P. 012714-1-10.
27. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 052506.
28. *Hemmers O., Guillemin R., Kanter E.P., Krassig B., Lindle D., Southworth S.H., Wehlitz R., Baker J., Hudson A., Lotrakul M., Rolles D., Stolte W.C., Tran I.C., Wolska A., Yu S.W., Amusia M.Ya., Cheng K.T., Chernysheva L.V., Johnson W.R., Manson S.T.* Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91(5). P. 053002/1-4.
29. *Kivimäki A., Hergenhahn U., Kempgens B., Hentges R., Piancastelli M.N., Maier K., Ruedel A., Tulkki J.J., Bradshaw A.M.* Phys. Rev. 2000. V. 63. P. 012716.
30. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Manson S.T., Msezane A.Z., Radojevic V.* Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 093002.
31. *Johnson W.R., Lin C.D.* Phys. Rev. A. 1979. V. 20. P. 964-971; *Johnson W.R., Cheng K.T.* Phys. Rev. A, 1979. V. **20**. P. 978-989.
32. *Radojevic V., Davidovic D., Amusia M.Ya.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 022719.
33. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., Msezane A.Z.* INFN Frascati Physics series, 2003. V. XXXII. P. 3-8.
34. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., Msezane A.Z.* M. Phys. Rev. A. 2003. V. 67 (6). P. 060702-1-4.
35. VUV and Soft X-Ray Photoionization, ed. U. Becker and D. A. Shirley / *Heinzmann U., Cherepkov N. A.* N.-Y. and London: Plenum Press, 1996. P. 521-559.
36. *Cherepkov N. A.* Phys. Lett. A. 1972. V. 40. P. 119-121.
37. *Черепков Н. А.* ЖЭТФ. 1973. Т. 65 С. 933-946.
38. *Cherepkov N. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14 P. L73-L78.
39. *Fano U.* Phys. Rev. 1969. V. 178. P. 131-136.
40. *Черепков Н. А.* Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49. С. 1067-1075.
41. *Müller M., Bowering N., Svensson A., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 2267S-2275S.

42. *Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1980. V. 13. P. 4353-4366; V. 13. P. 4367-4381.
43. *Heckenkamp C., Schäfers F., Schönhense G., Heinzmann U.* Z. Phys. D. 1986. V. 2. P. 257-274.
44. *Snell G., Hergenhahn U., Müller N., Drescher M., Viefhaus J., Becker U., Heinzmann U.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. P. 032712.
45. *Cherepkov N. A.* Adv. At. Mol. Phys. 1983. V. 19. P. 395-447.
46. *Zimmermann B., Snell G., Schmidtke B., Viefhaus J., Cherepkov N. A., Langer B., Drescher M., Müller M., Heinzmann U., Becker U.* Phys. Rev. A. 2001. V. 64. P. 062501.
47. *Schmidtke B., Drescher M., Cherepkov N. A., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. P. 2451-2466.
48. *Cherepkov N. A., Semenov S. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. L211-L217.
49. *Cherepkov N. A., Semenov S. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34. P. L495-L502.
50. *Cherepkov N. A., Semenov S. K., Drescher M., Heinzmann U.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 36. P. 3063-3078.
51. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. 70, P. 062709/1-8.
52. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z.* J. Phys. B. 2005. V. 38, P. 1133-1142.

6. Рассеяние на атомах и ионах

6.1 Упругое рассеяние медленных электронов

Сечение упругого рассеяния электронов, как и любых других частиц с энергией E и импульсом $p = \sqrt{2mE}$ (в атомной системе единиц m – масса налетающей частицы в единицах электронных масс), выражается через фазы рассеяния $\delta_\ell(E)$ парциальных волн ℓ с помощью следующей формулы [ЛЛ]:

$$\sigma^{el}(E) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell^{el}(E) = \frac{\pi}{p^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \left| 1 - e^{2i\delta_\ell(p)} \right|^2, \quad (6.1)$$

где $\delta_\ell(p)$ есть фаза упругого рассеяния парциальной волны ℓ , вообще говоря, комплексная. Она определяется асимптотикой волновой функции рассеивающейся частицы [ЛЛ]:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{i}{2pr} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_\ell(\cos\theta) \left[(-1)^\ell e^{-ipr} - e^{+ipr+2i\delta_\ell} \right] \quad (6.2)$$

Имея выражение для волновой функции при $r \rightarrow \infty$, можно найти фазы рассеяния и с их помощью сечение рассеяния.

Для определенности, рассмотрим рассеяние электронов. Расчет радиальных волновых функций с данным орбитальным моментом ℓ проводится нами сначала в приближении ХФ. Налетающий электрон рассеивается на ядре и N атомных электронах. Для описания налетающего электрона используется функция $\phi_{E\ell}^{N+1}(\vec{r})$ (см. Раздел 3.1). Ее радиальная часть $P_{E\ell}^{N+1}(r)$ имеет асимптотику:

$$P_{E\ell}^{N+1}(r) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi p}} \sin\left(pr - \frac{\pi\ell}{2} + \delta_\ell^{HF}(E)\right), \quad (6.3)$$

определяя тем самым ℓ -ую фазу рассеяния.

Роль электронных корреляций сводится к тому, что появляется дополнительное по сравнению с хартри - фоковским, *поляризационное* воздействие со стороны атома мишени на налетающий электрон. В ПСФО поляризационное взаимодействие включает следующую последовательность диаграмм

$$\begin{aligned}
& \text{Diagram 1} = \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \dots \\
& \text{Diagram 1: } \Gamma(\omega) \text{ attached to } E, \text{ loop } E'' \text{ and } i \\
& \text{Diagram 2: } \Gamma(\omega) \text{ attached to } E', \text{ loop } E'' \text{ and } i \\
& \text{Diagram 3: } \Gamma(\omega) \text{ attached to } E, \text{ loop } E'' \text{ and } i, \text{ loop } E''' \text{ and } i' \\
& \text{(6.4)}
\end{aligned}$$

+ более высокие порядки теории возмущений +

+ соответствующие обменные члены и члены с “обращением времени”.

Приведенные диаграммы описывают взаимодействие налетающего электрона с атомными электронами, в процессе которого происходит виртуальное, т.е. временное возбуждение последних.

Поляризационное взаимодействие на больших расстояниях от атома сводится к потенциалу (см. например, [AM]) $U_{pol}(r) = -\alpha/2r^4$, где α есть точная дипольная статическая поляризуемость атома-мишени. Однако эта формула справедлива лишь на очень больших расстояниях от атома. Вне этой области, включая расстояние порядка радиуса атома, поляризационное взаимодействие Σ не сводится просто к потенциалу, это взаимодействие является нелокальным, т.е. зависит от двух координат \vec{r} и \vec{r}' , а также от энергии налетающего электрона $\Sigma = \Sigma(r, r', E)$. Напомним, что этот потенциал является собственно-энергетической частью функции Грина, которая обсуждалась в Главе 3 (см формулы (3.27)-(3.29)).

Расчет ПСФО поправок к фазе рассеяния производится с помощью комплекса программ АТОМ (см. Главу 11) следующим образом [1,AM]. Сначала рассчитываются матричные элементы поляризационного взаимодействия $\langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E'\ell \rangle$, учитывающие диаграммы (6.4). Вычисление этого матричного элемента (от неприводимой собственно-энергетической части функции Грина) проводится по формуле аналогичной формуле (3.29). При этом вместо входящих и выходящих дырочных состояний (i, i') рассматриваются электронные состояния $(E\ell, E'\ell)$, а учет диаграмм высших порядков, входящих в (6.4), происходит при замене матричного элемента $\langle |\hat{U}| \rangle$ на эффективное взаимодействие $\langle |\hat{\Gamma}(\omega)| \rangle$ из (3.20). С помощью полученных матричных элементов $\langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E'\ell \rangle$ решается интегральное уравнение, которое

позволяет точно учесть выбранное поляризационное взаимодействие [АЧ,1]:

$$\langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E'\ell \rangle = \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E'\ell \rangle + \sum_{E''} \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E''\ell \rangle \frac{1}{E_1 - E'' + i\delta} \langle E''\ell | \hat{\Sigma}(E_1) | E'\ell \rangle \quad (6.5)$$

Решение этого уравнения позволяет найти матричный элемент приводимой собственно-энергетической части функции Грина и соответственно поправки ПСФО к ХФ фазам упругого рассеяния с помощью формулы [1]:

$$e^{i\Delta\delta_\ell(E)} \sin \Delta\delta_\ell(E) = -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle. \quad (6.6)$$

Полное значение фазы упругого рассеяния $\delta_\ell(E)$ есть сумма ХФ и ПСФО вкладов:

$$\delta_\ell(E) = \delta_\ell^{HF}(E) + \Delta\delta_\ell(E). \quad (6.7)$$

Предложенный подход позволил впервые описать с высокой точностью экспериментальные данные по упругому рассеянию медленных электронов на значительном числе атомов без использования феноменологического поляризационного потенциала. В расчетах с феноменологическими потенциалами параметры выбираются обычно так, чтобы обеспечить наилучшее согласие с экспериментом.

Если поляризационное взаимодействие невелико, его достаточно учесть по теории возмущений в первом порядке в уравнении (6.5), а ПСФО поправки к ХФ фазе в этом случае малы. Поэтому они могут находиться с помощью соотношения, прямо следующего из (6.6):

$$\delta_\ell(E) \approx -\pi \langle E\ell | \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (6.8)$$

Впервые эта формула была использована в работах [2,3] для описания рассеяния медленных электронов на атомах благородных газов. Качество расчетов иллюстрируется рис. 6.1, где сравниваются результаты ПСФО [3] с данными опыта [4] для атома Хе. Многоэлектронные корреляции при малых энергиях налетающих электронов E качественно изменяют сечение упругого рассеяния, объясняя существование минимума Рамзауэра [4], экспериментально обнаруженного еще в начале 30-х годов прошлого века.

Определенный интерес представляет собой исследование упругого рассеяния на атомах с полузаполненными оболочками [5], где был успешно применен метод СП ХФ и СП ПСФО. Результатом проведенных вычислений явилась существенная разница при рассеянии электронов с различными проекциями спинов.

Решение уравнения (6.5) для случая рассеяния медленных электронов на

щелочноземельных атомах, в частности Ca, результаты для которого представлены на рис.6.2, привело к предсказанию существования минимума Рамзауэра при очень малой энергии $E = 0.03$ эВ [6-8]. Сравнение расчета с экспериментальными данными [9] показывает неплохое согласие при небольших импульсах налетающего электрона.

Уравнение (6.5), если поляризационное взаимодействие достаточно велико, может описывать и связанные состояния электрона в поле атома A , т.е. уровни основного состояния и, если таковые существуют, дискретные возбуждения отрицательного иона A^- . Было показано, что поляризационное взаимодействие в рамках ПСФО достаточно сильно, чтобы обеспечить существование щелочноземельных отрицательных ионов Ca^- , Sc^- , Ba^- . Расчет дал разумные значения для энергии их связи [10].

6.2. Неупругое рассеяние электронов

Полное сечение неупругого рассеяния $\sigma_{inel}(p)$ выражается через мнимую часть фазовых сдвигов $Im \delta_\ell(E)$ [ЛЛ]:

$$\sigma_{inel}(E) = \frac{\pi}{p^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) [1 - e^{-4 Im \delta_\ell(E)}] \quad (6.9)$$

Мнимая часть фазовых сдвигов в ПСФО находится из решения уравнения (6.5). Для атомов с малой поляризуемостью $Im \delta_\ell(E)$ пропорциональна $Im \Sigma(E)$:

$$Im \delta_\ell(E) = -\pi \langle E\ell | Im \hat{\Sigma}(E) | E\ell \rangle \quad (6.10)$$

Обычно рассматривается процесс неупругого рассеяния электрона с возбуждением определенного уровня или ионизацией определенной оболочки. В этих случаях непосредственно рассчитывается амплитуда интересующего процесса в так называемом приближении искаженных волн без учета и с учетом многоэлектронных корреляций. К примеру, амплитуда ионизации i оболочки электронным ударом в одночастичном приближении представляется диаграммой



$$(6.11)$$

а с учетом многоэлектронных корреляций в рамках ПСФО - в виде:

$$(6.12)$$

Здесь $\Gamma(\omega)$ есть эффективное межэлектронное взаимодействие, определяемое уравнением (3.20), $\omega = E - E'$. Волновые функции налетающего электрона $\phi_E(x)$ и рассеянного электрона $\phi_{E'}(x)$ суть решения уравнения (3.1), обозначаемые как $\phi_v^{N+1}(x)$ (см. Раздел.3.2). Волновая функция выбитого электрона $\phi_{E''\ell''}(x)$ обычно есть решение уравнения (3.1), имеющее вместе с вакансией i определенный полный момент L и спин S - $\phi^{N(LS)}(x)$.

В амплитудах (6.11) и (6.12) выполняется закон сохранения энергии $E = E' + E'' + E_i$. Как и при исследовании фотоионизации в Главах 4 и 5, интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным осуществляется аналитически. Вычисление радиальных матричных элементов, соответствующих амплитудам (6.11) и (6.12), осуществляется с помощью программного комплекса АТОМ (см. Главу 11). Сечение неупругого рассеяния $d\sigma(E)/d\omega$ пропорционально квадрату модуля его амплитуды $A_{EE'E''i}$:

$$\frac{d\sigma(E)}{d\omega} \approx \frac{1}{E} |A_{EE'E''i}|^2 \quad (6.13)$$

Конкретные расчеты проводились для значительного числа различных неупругих процессов в ряде атомов [11], в частности, вычислено сечение ионизации 3s оболочки Ar [12]. Достигнуто хорошее согласие с экспериментально полученной энергетической зависимостью, однако измеренное и рассчитанное сечения существенно (в 2.1 раза) отличаются по величине [13]. Роль виртуальных возбуждений $3p^6$ электронов в сечении неупругого рассеяния значительно меньше, чем в фотоионизации – более существенным оказывается влияние выбора самосогласованного поля, обмена между электронами и примешивания “ $3p^{-2}3d$ ” конфигурации к состоянию “ $3s^{-1}$ ” (см. Раздел 4.8).

6.3. Обобщенные силы осцилляторов

При высоких энергиях E налетающего электрона его волновая функция может быть заменена плоской волной. В этом случае при рассеянии электронов обмен с атомными электронами становится несущественным. В результате исчезает прямая зависимость сечения от вида рассеиваемой частицы. Дифференциальное по переданной атому-мишени энергии ε и углу рассеяния налетающей частицы Ω сечение $d^2\sigma / d\varepsilon d\Omega$ выражается через так называемую *обобщенную силу осциллятора* (ОСО) $F_{v_1v_2}(q, \varepsilon)$:

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\Omega} = \frac{4p'}{q^2 p\varepsilon} F_{v_1v_2}(q, \varepsilon) \quad (6.14)$$

где переданный атому импульс $q = |\vec{p} - \vec{p}'|$. Импульсы налетающей и рассеянной частиц p и p' определяются энергиями E и E' : $p = \sqrt{2mE}$ и $p' = \sqrt{2mE'}$, где m – масса налетающей частицы в единицах электронных масс. В одноэлектронном приближении ОСО определяется следующей формулой:

$$F_{v_1v_2}(q, \varepsilon) = \frac{2\varepsilon}{q^2} \left| \langle v_1 | \exp(i\vec{q}\vec{r}) | v_2 \rangle \right|^2 \quad (6.15)$$

Эта величина содержит информацию о реакции атома на передачу ему энергии и импульса. При малых переданных импульсах q все кроме дипольной компоненты ОСО пропорциональны q^2 или еще более высоким степеням q , и, следовательно, малы. Дипольная компонента ОСО пропорциональна сечению фотоионизации. Многоэлектронные корреляции в ПСФО учитываются уравнением (3.17), где вместо оператора d подставляется экспонента $\exp(i\vec{q}\vec{r})$ из (6.15). Эта экспонента может быть разложена по угловым полиномам Лежандра $P_\ell(\cos \theta)$ [ЛЛ]:

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell (2\ell+1) j_\ell(qr) P_\ell(\cos \theta) \quad (6.16)$$

Здесь $j_\ell(qr)$ есть сферическая функция Бесселя, а θ – угол между векторами \vec{q} и \vec{r} . После подстановки (6.16) в (3.17), используя представление (3.5) и проводя интегрирование по угловым и суммирование по спиновым переменным, получаем отдельно уравнение ПСФО для каждой компоненты ОСО с данным ℓ – $F_{v_1v_2}^\ell(q, \omega)$. В рамках ПСФО уравнение для функции $F(q, \omega)$ подобно уравнению (3.17), и в символической форме может быть представлено аналогично уравнению (3.12)

$$\hat{F}(q, \omega) = f(q) + f(q) \hat{\chi}(\omega) \hat{F}(q, \omega) \quad (6.17)$$

Были проведены исследования роли многоэлектронных корреляций в дипольной, монопольной и квадрупольной компонентах ОСО. Они показали сильное влияние внутри- и межоболочечных корреляций во всех компонентах ОСО $F_{v_1 v_2}^{\ell}(q, \omega)$, начиная от малых и вплоть до весьма больших значений q ($q = 2$) [14].

6.4. ОСО атомов благородных газов. Результаты расчета

Остановимся подробнее на результатах вычислений ОСО, поскольку они весьма чувствительны к электронным корреляциям. Эти данные существенны, так как позволяют увидеть зависимость роли корреляций не только от переданной энергии ω атому как при фотопоглощении, но и от переданного импульса q .

Расчеты ОСО для атомов благородных газов Ne, Ar, Kr и Xe были проведены в широкой области энергий, переданных атому (до 120 Ry), и моментов q (до $q = 2 \text{ a.e.}$) (см. также [14]). Результаты получены в одноэлектронном приближении ХФ и с учетом многоэлектронных корреляций в ПСФО. При расчете ОСО рассматривались три мультипольности с $\ell = 0, 1, 2$, соответствующие монопольным, дипольным и квадрупольным переходам, соответственно.

Зависимость от переданной энергии ω для дипольных ОСО при $q \rightarrow 0$ хорошо известна, так как для $q = 0$ ОСО прямо пропорциональны сечению фотоионизации (4.1). В этом сечении были обнаружены очень сильные многоэлектронные эффекты, как описано в Главе 4, в широкой области энергий фотона, от порогов внешних оболочек вплоть до значений ω далеко над порогами внутренних оболочек. Известно, что большое разнообразие корреляционных эффектов, в частности внутри- и межоболочечное взаимодействие, играет важную роль в процессе фотоионизации. Наиболее существенным среди них являются гигантские дипольные резонансы. Однако почти ничего не известно об изменениях этих резонансов в ОСО с ростом q даже в дипольном канале. Монопольные и квадрупольные же ОСО с этой точки зрения совсем не исследовались.

Расчеты ОСО в [14] проводились для электронов внешних и промежуточных оболочек, а именно, для $2p^6$, $2s^2$, $1s^2$ в Ne, $3p^6$, $3s^2$ в Ar, $4p^6$, $4s^2$ и $3d^{10}$ в Kr, $5p^6$, $5s^2$ и $4d^{10}$ в Xe, причем учитывалось взаимодействие всех этих электронов. Для проверки точности расчетов они выполнялись в двух формах оператора перехода $A(q)$, а именно в форме длины $A^{\{r\}}(q)$ и скорости $A^{\{v\}}(q)$. В ПСФО, так же как при расчетах с точными волновыми функциями, результаты в этих двух формах должны совпадать [АЧ].

Расхождение на 1-2 % между двумя этими формами считалось приемлемым для всех наших расчетов. Поэтому достаточно привести результаты только в форме длины. Они демонстрируют неожиданное многообразие эффектов межэлектронного взаимодействия, которые продолжают играть заметную роль при росте энергии ω и момента q для всех рассматриваемых ОСО (монопольных, дипольных, квадрупольных) и во всех атомах.

Многочастотные эффекты в Кг и особенно в Хе особо сильны. С ростом q гигантские и интерференционные резонансы существенно меняются. Кроме них, с ростом q появляются новые максимумы для всех, т.е. монопольных, дипольных и квадрупольных ОСО. С одной стороны, межэлектронное взаимодействие оказывает сильное влияние на ОСО малоэлектронных субвалентных ns^2 оболочек. С другой стороны, при высоких ω эти оболочки существенно воздействуют на ОСО соседних многочастотных оболочек, подобно тому, как это имеет место при фотоионизации – см. Разделы 4.2 и 4.7.

Исследование корреляционных эффектов в ОСО монопольных, дипольных и квадрупольных переходов Ne, Ar, Кг и Хе требовало вычисления ОСО плотностей в ХФ и ПСФО и их отношения. На рисунках 6.3(а,б,в)–6.6(а,б,в) приведены результаты расчётов в ПСФО плотностей ОСО для Ne, Ar, Кг и Хе, монопольных, дипольных и квадрупольных переходов, соответственно, для переданных импульсов $q \leq 2.0$.

Обсудим, в качестве примера, атом Кг. ОСО в Кг для монопольного канала изображены на рис. 6.5а. Анализ результатов демонстрирует, что монопольные ОСО, в соответствии с общей теорией, с ростом q растут как q^2 . Достигнув своих максимумов при $q_{max,n} \sim 1/r_n$, где r_n – радиус ионизуемой оболочки, ОСО должны убывать с дальнейшим ростом q . Такое поведение имеет место вблизи порога ионизации, где вклад дает наружная $4p$ оболочка. Вблизи порога ионизации ОСО сначала быстро растут с увеличением q до $q = 0.7 \text{ а.е.}$, а затем быстро убывают. Соответствующий максимум при $q > 0.7 \text{ а.е.}$, с ростом q перемещается по направлению к более высоким энергиям. Вторая группа максимумов при $\omega_{max} \cong 7.5 \text{ Ry}$, не меняющих положение с ростом q , появляется на пороге ионизации $3d$ оболочки Кг. Высота этих максимумов монотонно возрастает с ростом q вплоть до $q = 1.9 \text{ а.е.}$, так как радиус этой оболочки меньше чем радиус $4p$ оболочки. Заметим, что с ростом q монопольные ОСО наружной $4p^6$ оболочки превращается в мощный и симметричный резонанс. На рис. 6.3а, 6.4а, и 6.6а показывает поведение монопольных ОСО в Ne, Ar и Хе.

Интересно изменение отношения ОСО, найденных в ПСФО и ХФ приближениях, $\eta_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q) = F_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q) / f_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q)$, показанное на рис. 6.7. Вариация этого отношения от 0.4 до 2.0 с изменением ω подтверждает сильное влияние многоэлектронных корреляций, а именно, гигантского резонанса в переходе $3d \rightarrow \varepsilon f$.

Рис.6.5б показывает изменение дипольных ОСО в Кг как функции ω и q . Они характеризуются двумя группами максимумов, возникающих на порогах ионизации $4p$ и $3d$ оболочек. Эти максимумы монотонно уменьшаются с ростом q . На рис. 6.3б, 6.4б, и 6.6б показывает поведение дипольных ОСО в Ne, Ar и Xe.

В качестве примера квадрупольных ОСО рассмотрим результаты расчета для Xe, приведенных на Рис.6.6в. Анализ результатов демонстрирует, что их зависимость от q при малых переданных импульсах такая же, как и для монополярных ОСО. С ростом q они сначала быстро растут как q^2 , а затем, достигнув максимума при $q_{max, n} \sim 1/r_n$, начинают уменьшаться. ОСО в Xe характеризуются тремя группами максимумов для всех рассматриваемых значений q . В первой группе максимумы быстро возрастают с ростом q вплоть до $q = 1.1$ а.е., после чего они начинают убывать с дальнейшим ростом q . Положение максимума перемещается от 1.3 Ry при $q=0.1$ а.е. к 2.0 Ry при $q=1.9$ а.е. У второй группы максимум, соответствующий $\omega_{max} \approx 2.9$ Ry при $q=0.3$ а.е., перемещается к $\omega_{max} \approx 5.7$ Ry при $q=1.9$ а.е. В третьей группе максимумы растут монотонно по амплитуде с ростом q и перемещаются от $\omega_{max} \approx 11$ Ry при $q=0.3$ а.е. до $\omega_{max} \approx 14.8$ Ry при $q=1.9$ а.е. И опять, как и в дипольных ОСО для Кг, возникает с ростом q мощный резонанс при больших переданных энергиях ω . На рис. 6.3в, 6.4в, и 6.5в показано поведение монополярных ОСО в Ne, Ar и Кг.

Обобщая приведенные результаты для ОСО благородных газов, отметим, что с ростом q относительная роль корреляций, особенно межоболочечных, изменяется очень заметно. Качественное объяснение этого – в осцилляциях оператора $\exp(i\vec{q}\vec{r})$ как функции \vec{r} , который воздействует по-разному на матричные элементы переходов из внешних, субвалентных и внутренних оболочек рассматриваемых атомов. В результате, относительная роль второго и первого членов в уравнении (6.17) различна, что ведет к значительным расхождениям ОСО для заданных значений ω и q .

Из полученных в [14] результатов для атомов благородных газов следует, что электронные корреляции, как внутри-, так и межоболочечные, важны в ОСО для всех рассмотренных значений ω и q . Дополнительные максимумы и минимумы,

обусловленные влиянием многоэлектронных корреляций, появляются не только в дипольных, но также в монопольных и квадрупольных ОСО. Большой интерес представляет также зависимость ОСО от q в дипольном канале. Все приведенные результаты расчетов не тривиальны и заслуживают тщательной экспериментальной проверки. Результаты этих и подобных расчетов будут стимулировать экспериментальные исследования неупругого рассеяния быстрых электронов.

Другой источник интереса к *ab initio* ОСО, представленных выше, происходит из исследований их поведения при малых q . Действительно, хотя известно, что при $q \rightarrow 0$ ОСО должны стремиться к оптическим силам осцилляторов, прямое приближение к этому пределу, используя экспериментальные данные по неупругому рассеянию, очень трудно, если не невозможно вообще [15]. Чтобы достигнуть предела $q \rightarrow 0$ для данного значения ω , нужно иметь значения сечений неупругого рассеяния при $p \rightarrow \infty$, что невозможно реализовать экспериментально. Вместо этого разработаны методы полуфеноменологического и аналитического продолжения с использованием техники полюсов Редже [16,17] с тем, чтобы прояснить поведение ОСО при малых q [15]. Однако эти исследования были сконцентрированы в основном на оптически разрешенных атомных переходах в области малых q . С другой стороны, расчеты в рамках ПСФО дают довольно точные результаты, по крайней мере, так было в случае процессов фотоионизации. Поэтому совершенно естественно сравнить поведение ОСО при малых q , полученное с использованием ПСФО, с расчетами в технике полюсов Редже.

Весьма подробные расчеты в ПСФО [14] включают изучение поведения ОСО при малых q для дипольных, монопольных и квадрупольных атомных переходов, поскольку многоэлектронные корреляционные эффекты существенны уже при малых значениях q . Подобное исследование важно в контексте нормировки измеренных относительных дифференциальных сечений и проведения их надежных измерений в этой области, где они трудно выполнимы.

Учет многоэлектронных корреляций в ПСФО сильно влияет на зависимость ОСО от q и ϵ . Их роль значительна и для дискретных, как обычных, так и автоионизационных переходов [18]. На рис.6.8 приведены результаты расчетов ОСО для $5s^2$ оболочки Хе [13,19], иллюстрирующие большую роль межоболочечных корреляций, как $5p^6$, так и $4d^{10}$ оболочек.

6.5. ОСО дискретных уровней как способ определения их углового момента

Недавно оказалось [20], что ОСО дискретных уровней данной мультипольности могут служить для определения углового момента исследуемого уровня. С помощью формул (6.15) и (6.16), получаем выражение для ОСО дискретного перехода $f_{fi}^L(q, \omega_{if})$ мультипольности L с уровня i на уровень f , с энергией перехода ω_{if} :

$$f_{fi}^L(q) = \frac{2\omega_{if}}{q^2} \left| \int_0^\infty P_{n_i l_i}^*(r) j_L(r) P_{n_f l_f}(r) dr \right|^2, \quad (6.18)$$

где $P_{n_i l_i}^*(r)$ - радиальные одноэлектронные ХФ функции начального (конечного) состояний, определённые в (3.5). Учёт ПСФО корреляций достигается подстановкой $f_{fi}^L(q)$ в уравнение (6.17), что позволяет получить $F_{fi}^L(q)$ и новую энергию перехода $\omega_{if}^{R,L}$ - с учётом ПСФО корреляций.

В экспериментальной работе [21] впервые была измерена абсолютная величина ОСО недипольного перехода $3p \rightarrow 4p$ в Ag. Авторы интерпретировали его как квадрупольный. Однако в работе [20] было отмечено, что рядом с квадрупольным $\omega_{if}^{R,2} = 13.70 eV$ имеется ещё и монопольный переход $\omega_{if}^{R,0} = 13.45 eV$, тогда как экспериментально они неразличимы и имеют энергию $13.4 eV$. Что касается абсолютной величины вклада, то монопольный в полтора раза больше квадрупольного, что видно из рис. 6.9. Роль ПСФО корреляций оказалась небольшой. На рис. 6.10 результаты расчёта сравнены с результатами эксперимента [20] и из него видно разумное согласие, достигнутое, только если считать наблюдаемый на опыте уровень комбинацией квадрупольного и монопольного переходов, с преобладающим вкладом последнего. Заметим, что на рис. 6.10, в соответствие со сравнительно низкой энергетической разрешающей способностью в эксперименте, к расчётному значению добавлен и небольшой вклад $3p \rightarrow 5p$, $L = 0,2$ уровней.

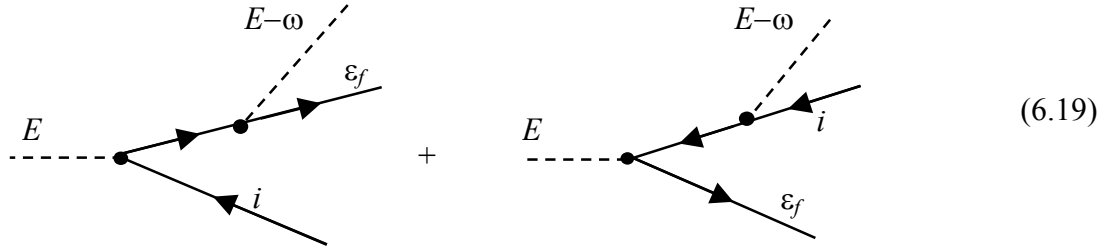
Аналогичные расчёты были проведены для всех низших, и последующих за ними переходов наружных электронов в атомах благородных газов [22], где ситуация для Ne, Kr и Xe оказалась качественно, в смысле доминирования монопольного перехода, сходной с имеющей место в Ag. Это демонстрируется на рис. 6.11, 6.12 и 6.13 для Ne, Kr и Xe, соответственно.

Существенный дополнительный вклад вносит и ОСО октупольных уровней [23]. Разумеется, при малых переданных импульсах q полностью доминирует

дипольный вклад, но с $q \geq 1$ ситуация меняется кардинально, и вклад октупольного перехода близкой энергии оказывается доминирующим, а, следовательно, этот уровень может быть обнаружен и исследован.

6.6. Комптоновское рассеяние на дискретные уровни и в сплошной спектр

В настоящем разделе рассмотрено комптоновское, т.е. неупругое рассеяние фотонов. В простейшем приближении оно представляется двумя диаграммами (6.19)



Сечение этого процесса выражается через ОСО. В (6.19) учтено, что для нерелятивистских электронов оператор, определяющий эффект Комптона упрощается и сводится к взаимодействию атомного электрона с внешним полем $\sim \exp(i\vec{q}\vec{r})$, а сечение этого процесса выражается, таким образом, через ОСО.

Действительно, хорошо известно [БЛП], что оператор, который описывает взаимодействие фотонов с N атомными электронами в нерелятивистском приближении, выглядит следующим образом:

$$\hat{K} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{c} \hat{p}_i \vec{A}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2c^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i) \right), \quad (6.20)$$

где $\vec{A}(\vec{r}_i)$ - вектор - потенциал электромагнитного поля. Сечение неупругого или комптоновского рассеяния фотонов выражается через операторы $\hat{p}_i \vec{A}(\vec{r}_i)/c$ и $\vec{A}^2(\vec{r}_i)/2c^2$. Но вклад члена $\hat{p}_i \vec{A}(\vec{r}_i)/c$ в комптоновское рассеяние нерелятивистскими электронами мал. Для внешнего электромагнитного поля имеем $\vec{A}(\vec{r}_i) \sim \vec{e} \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$.

Поэтому дифференциал сечения комптоновского рассеяния по углу рассеяния фотона $d\Omega$ означает атомный переход из начального состояния $|i\rangle$ в конечное $\langle f|$, и $d\sigma_{if}^C(\omega)/d\Omega$ может быть выражено через матричные элементы оператора $\exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$:

$$\frac{d\sigma_{if}^C(\omega)}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_0 \frac{E - \omega}{E} \sum_f \left| \left\langle f \left| \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \right| i \right\rangle \right|^2. \quad (6.21)$$

Здесь E есть энергия налетающего фотона, а ω - энергия, переданная атому в процессе

рассеяния, $(d\sigma/d\Omega)_0$ классическое сечение томпсоновского рассеяния света на электроны (см. [БЛП]). Вектор \vec{q} есть момент импульса, переданный атому в процессе комптоновского рассеяния и равный $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$, где \vec{k}' - момент импульса вылетающего фотона. Суммирование по конечным состояниям f выполняется с учетом закона сохранения энергии, $\omega = \varepsilon_f - \varepsilon_i$.

Последний член справа в (6.21) пропорционален, согласно (6.15) ОСО, что позволяет придти к выражению дифференциальных по углу рассеяния фотона сечению

$$\frac{d\sigma_{fi}^c(\omega)}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{cl} \frac{E - \omega}{E} \frac{q^2}{2\omega} \sum_L F_{fi}^L(\omega, q) \equiv \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{cl} \xi(\omega_{if}, q). \quad (6.22)$$

Комптоновское рассеяние интересно при больших энергиях E . Помня ограничение по ω , $\omega \leq 20Ry$, имеем $\omega/E \ll 1$. Поэтому, пренебрегая поправками порядка $\omega/E \ll 1$, получаем следующее отношение

$$q \approx (2E/c) \sin \vartheta, \quad (6.23)$$

где $\vartheta = \theta/2$ и θ угол рассеяния вылетающего фотона.

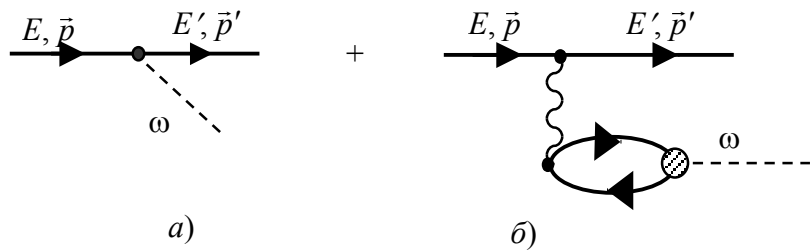
В приближении ХФ дифференциальное сечение рассеяния Комптона получается подстановкой туда (6.18) вместо ОСО в рамках ПСФО - $F_{fi}^L(q)$.

В работе [24] приведены результаты расчётов $\xi(\omega_{fi}, q)$ (см. (6.21)) для двух наиболее низколежащих монопольных, дипольных, квадрупольных и октупольных возбуждённых уровней наружных электронов Ne, Ar, Kr и Xe. Результаты этой работы иллюстрируются рисунками 6.14а,б и 6.15а,б, где приведены значения $\xi(\omega_{if}, q)$, определённой (6.22). Из рисунков первых два относятся к Ne, а вторые два – к Ar. Ввиду близости уровней с разной мультипольностью, приведены суммы вкладов. Обращает внимание двугорбая структура в Ne – рис. 6.14а,б, которая отсутствует в Ar – рис. 6.15а,б. Для других уровней $3p-4s$ и $3p-5s$, однако, двугорбая структура проявляется и в Ar.

В [25] формула (6.22) применена для вычисления сечения Комптоновской ионизации атома. В качестве примера рассмотрены атомы Ne и Xe. Рассмотрено дифференциальное по углу рассеяния фотона и по переданной атому энергии сечение Комптоновского рассеяния.

6.7. "Атомное" или "поляризационное" тормозное излучение

Электрон или другая заряженная частица, рассеиваясь на атоме, может терять энергию, испуская фотон. Соответствующий процесс называется тормозным излучением (ТИ). Вероятность этого неупругого процесса и сечение испускания фотона приводятся во всех учебниках по электродинамике. Если мишенью является структурная частица, к примеру, атом, составляющие его электроны, возбуждаясь виртуально или реально вследствие взаимодействия с налетающей частицей, становятся источником излучения. Интенсивность последнего, называемого “атомным” или “поляризационным” тормозным излучением (ПТИ), особенно просто вычислить в первом приближении по взаимодействию налетающей частицы с атомными электронами. На языке диаграмм полная амплитуда ТИ, обычного и поляризационного, представляется двумя членами $E_{\vec{p}\vec{p}'}(\omega)$, соответственно:



$$(6.24)$$

Здесь заштрихованный блок есть амплитуда оператора взаимодействия фотона с атомным электроном в ПСФО. Существование ПТИ было впервые предсказано в [26], где в качестве атома-мишени рассматривался водород, и в [27] для многоэлектронных атомов, в частности Ag.

Аналитическое выражение для амплитуды ТИ может быть записано в символической форме, подобно (3.12)

$$\hat{F}(\omega) = \hat{f} + \hat{U}\hat{\chi}(\omega)\hat{D}(\omega) \quad (6.25)$$

Аналогично (3.12), уравнение (6.19) может быть представлено в матричной форме. ПТИ описывается вторым членом в (6.25). Оно значительно, иногда на порядки, больше обычного, если дипольный матричный элемент $\langle |\hat{D}(\omega)| \rangle$ велик, т.е. если атом-мишень обладает сильными резонансными возбуждениями, и/или если взаимодействие налетающей частицы с атомными электронами велико. Спектр ТИ становится простым и допускающим прозрачный качественный анализ для достаточно быстрых налетающих электронов [28]

$$\frac{d\sigma}{d\omega} \approx \frac{16}{3} \frac{Z^2}{c^3 p^2 \omega} \ln 2pR + \frac{16}{3} \frac{\omega^3 |\alpha(\omega)|^2}{c^3 p^2} \ln \frac{p}{\omega R}, \quad (6.26)$$

где Z - заряд ядра, а $\alpha(\omega)$ - дипольная поляризуемость атома-мишени (см. Раздел 4.11). Первый член описывает обычное ТИ, а второй – поляризационное, R - радиус атома. Поскольку вероятность ПТИ пропорциональна $|\alpha(\omega)|^2$, его вклад усиливается всюду, где поляризуемость атома-мишени велика, т.е. при частотах, близких к гигантским резонансам и гигантским автоионизационным резонансам.

ПТИ универсально в том смысле, что оно генерируется не только в электрон-атомном столкновении, но и в столкновениях атома или иона с другими заряженными или нейтральными частицами, к примеру, атомами, протонами, нейтронами, нейтрино и т.п. В последнее время изучение ПТИ превратилось в отдельную область физики, где опубликовано множество статей, несколько обзоров и монографий. Многие теоретические предсказания собраны в книгах [28,29].

Интенсивность обычного ТИ обратно пропорциональна квадрату массы налетающей частицы m_n , тогда как ПТИ практически не зависит от m_n . Поэтому для тяжелой налетающей частицы, протона или иона, полностью доминирующим механизмом генерации электромагнитного излучения сплошного спектра является ПТИ. Абсолютные измерения спектра ТИ отсутствуют. Однако наличие максимума в сечении испускания фотонов при энергии, близкой к частоте гигантского резонанса, можно считать установленной. На рис.6.16 приведен полный спектр ТИ, генерируемого в столкновении электрона энергии 44 Ry с атомом Хе. Видно, что в спектре доминирует вклад ПТИ (экспериментально измеренный спектр [30] нормирован на результаты вычислений). Результаты большого числа сравнительно новых расчетов собраны в [31].

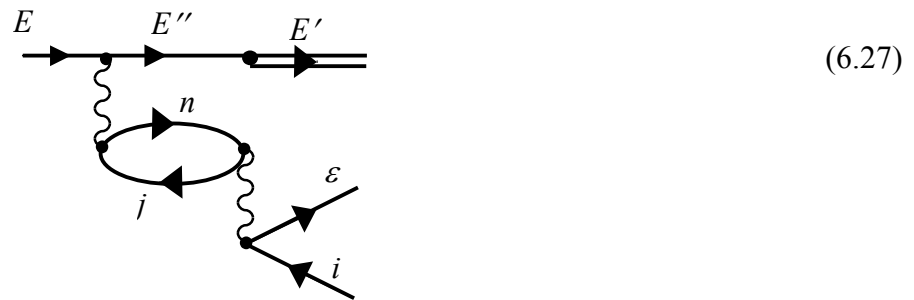
Значительный интерес представляет сравнение спектра ТИ, возникающего в столкновении электрона, α -частицы и He при одинаковых скоростях, для конкретности расчета, $v = 5 \text{ a.e.}$, с атомом Хе, что иллюстрируется на рис. 6.17. Именно вклад ПТИ приводит к тому, что спектры для столь различных по массе и заряду налетающих частиц оказываются одного порядка величины.

ПТИ представляет собой мощный механизм генерации электромагнитного излучения. Его теоретическое исследование, проведенное в многочисленных работах (см. список в [29,31]), привело к целому ряду предсказаний, ждущих своей проверки на эксперименте. Так, было обнаружено, что ПТИ позволяет предсказать существование

нового механизма ускорения атомов под действием потока электромагнитного излучения [32]. Этот механизм принципиально отличается от обычного, определяемого упругим рассеянием фотона на изолированном атоме. Другим примером служит предсказание и расчет интенсивности черенковского излучения нейтральных атомов, движущихся через прозрачную среду [33].

6.8. Взаимодействие после столкновения

Межэлектронное взаимодействие приводит к изменению формы автоионизационного профиля вблизи порога его образования. Эффект этот, названный “взаимодействие после столкновения” (ВПС), был открыт в работах Ф. Рида [34]. Впервые квантово - механическая теория этого эффекта предложена в [35]. Эта теория позволяет проводить достаточно аккуратно расчеты формы и абсолютных величин параметров автоионизационного профиля. Простейшая диаграмма теории многих тел, описывающая амплитуду неупругого рассеяния электрона вблизи порога ионизации атома с учетом эффекта ВПС, представляется в виде следующей диаграммы



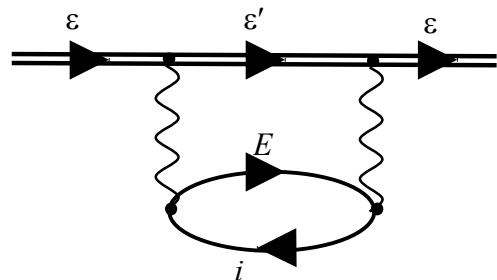
Здесь sdвоенная линия изображает электрон, движущийся на больших расстояниях от атома в поле вакансии i с асимптотикой $(-1/r)$, тогда как линия E'' представляет электрон в поле нейтрального атома, возбужденного на дискретный автоионизационный уровень nj . Внезапная смена поля в момент распада этого состояния проявляется во внезапном же изменении волновой функции электрона и появлении в соответствующем аналитическом выражении для амплитуды интеграла перекрытия $\langle R_{E''} | \tilde{R}_{E'} \rangle$ одноэлектронных волновых функций, вычисленных в поле возбужденного атома и иона соответственно.

Аналитическое исследование амплитуды (6.27) [35] показало, что под влиянием ВПС происходит перераспределение энергии между электронами: «быстрый» электрон ϵ_f ускоряется, а «медленный» \tilde{E}' - тормозится. При этом автоионизационный контур

деформируется и расширяется. Кроме того, теория ВПС предсказывает возможность появления дополнительной осцилляции в профиле автоионизационной линии. Абсолютная величина эффектов ВПС растет с увеличением ширины автоионизационного уровня $\Gamma_{авт.}$. Вследствие ВПС медленный электрон может оказаться захваченным на высоко расположенный дискретный уровень в поле атома с вакансией i . ВПС проявляется и в рассеянии быстрых электронов, если рассматривается сечение, дифференциальное по энергии, переданной атому вблизи порога его возбуждения. Теория ВПС, сформулированная в [35], успешно развивалась и привела к предсказанию большого числа эффектов, обнаруженных впоследствии экспериментально (см. обзор [36]).

6.9. Рассеяние медленного позитрона

Метод, описанный в Разделе 6.1, может быть применен к описанию рассеяния позитронов на атомах. На первый взгляд эта задача проще, чем рассеяние электронов, поскольку взаимодействие позитрона с атомом не включает обменных членов. Однако реальная ситуация заметно сложнее. Действительно, поляризационное взаимодействие включает диаграмму, подобную (3.21)


(6.28)

где двоянная линия обозначает позитрон. В промежуточном состоянии возбужденный электрон и позитрон находятся далеко от атома с вакансией i . Они могут образовать связанное состояние – типа позитрония - и потому, наряду с (6.28), следует принять во внимание и бесконечную последовательность диаграмм, учитывающую взаимодействие виртуально возбужденного электрона и позитрона. Точно эту задачу трех тел - взаимодействие двух частиц (электрона и позитрона) в поле атома с вакансией i - решить крайне трудно. Вместо этого было предложено [37] учитывать образование позитрония изменением энергии промежуточного состояния, смещая его на величину энергии связи позитрония $I_{ps} = 0.5 Ry$. Без учета образования позитрония описать данные опыта при низкой энергии невозможно. В результате

использования предложенного метода удалось успешно описать сечение упругого рассеяния позитронов на атоме *He* [38]. На рис 6.18 представлены результаты расчета в сравнении с различными экспериментальными данными [39-42]. Учет образования позитрония привел к уменьшению сечения рассеяния при малых энергиях на порядок величины. С ростом энергии позитрона этот эффект ослабевает, однако и при энергии позитрона 18 эВ сечение уменьшается в два раза. В расчете учитывались *s*-, *p*- и *d*-парциальные волны. Виртуальное образование позитрония существенно сказывается на всех трех парциальных волнах. Это иллюстрируется на рис. 6.19 и 6.20.

Сечение рассеяния медленных позитронов на *He* существенно меньше, чем сечение рассеяния медленных электронов. Это объясняется качественно следующим образом: в то время как самосогласованное поле, действующее на налетающий позитрон, является отталкивающим, поляризационный потенциал оказывается притягивающим. Эти два взаимодействия компенсируют друг друга, что и приводит к уменьшению сечения. В рассеянии электронов эти два взаимодействия являются притягивающими, в результате чего их воздействия складываются, и сечение оказывается большим.

Этот же простой подход в применении к атому с большой поляризуемостью *Li* (см. Рис 6.21) позволил предсказать качественно новый важный результат – появление поляризационного отталкивания вместо обычного притяжения, что обусловлено отрицательной величиной поляризуемости *Li*. Этот результат ждет своей проверки на эксперименте. Результаты расчетов в ПСФО с учетом образования позитрония оказались сравнимыми с результатом гораздо более сложных расчетов, выполненных в работе [43].

Кроме того, данный метод был применен к атомам благородных газов (см. рис.6.22-6.24). В *Ne*, как и в *He*, сечение рассеяния при учете виртуального образования позитрония при малых энергиях уменьшается на порядок величины. В *Ar* этот эффект выражен более слабо, а в *Kr* и *Xe* сечение не уменьшается, а возрастает. Расчеты для благородных газов находятся в разумном согласии с данными различных экспериментов [41,44-46], также приведенных на рисунках.

На рис.6.25 приведены результаты расчета сечений упругого рассеяния позитронов на атомах *Na*. Как и в случае пары *He* и *Li*, сечение рассеяния на атомах *Na* на один-два порядка величины превышает сечение рассеяния на предшествующем атоме благородного газа. В настоящее время нет экспериментальных данных для рассеяния позитронов на щелочных атомах. Результаты расчета в приближении

сильной связи [47] находятся в хорошем согласии с расчетами в ПСФО.

Представляет интерес сравнить группу из трех атомов: *He*, *Li*, *Be* (рис. 6.18, 6.21, 6.26). Роль образования позитрония в рассеянии на *Be* очень велика, а сечение рассеяния имеет тот же порядок величины, что и на *Li*. Это является следствием того факта, что поляризуемости этих атомов близки по величине.

Изложенный выше метод позволяет найти также мнимую часть фазы рассеяния, через которую выражается сечение неупругого рассеяния в соответствии с формулой (6.9). Основную часть сечения неупругого рассеяния составляет сечение образования позитрония. На рис. 6.27 приведены результаты расчета сечения неупругого рассеяния позитрона на атомах *Na* вместе с экспериментальным сечением образования позитрония. При энергиях выше 3 эВ имеется неплохое согласие с экспериментом [48].

Литература к гл. 6.

1. Чернышева Л. В., Амусья М. Я., Давидович Д., Черепков Н. А. Препринт ФТИ № 663, Л.: ЛИЯФ, 1980.
2. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G. Phys. Lett A. 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
3. Амусья М. Я., Танчик А., Черепков Н. А., Чернышева Л. В., Шапиро С. Г. ЖЭТФ. 1975. Т. 68, N 6. С. 2023-2031.
4. Ramsauer C., Kollath R. Ann. Phys. 1932. V. 72. P 345-351.
5. Амусья М. Я., Долматов В. К. ЖЭТФ. 1990. Т. 97, № 4. С. 1129-1139.
6. Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В. Препринт ФТИ им А.Ф.Иоффе №1096, Л.: ЛИЯФ, 1987.
7. Физика электронных и атомных столкновений / Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. №12. Санкт-Петербург, 1991. С. 77-88.
8. Gribakin G. F., Gultsev B. V., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 4505-4519.
9. Романюк Н. И., Шпенник О. Б., Запесочный И. П. Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 472-475.
10. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 32-36; Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86-96.
11. Amusia M. Ya., Sheinerman S. A. J. Phys. B. 1979. V. 12, N 4. P. 649-662.
12. Запесочный И. П., Жуков И. Г., Фельцман П. В. ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1357.
13. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Sheinerman S. A. J. Phys. B. 1976. V. 9, N 9. P. 1537-1553.
14. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys.Rev.A.2001. V. 64. P. 032711
15. Felfli Z., Embaye N., Ozimba P., Msezane A. Z. Phys. Rev A. 2001. V. 63. P. 012709.
16. Felfli Z., Msezane A. Z., Bessis D. Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 963-966.
17. Haffad A., Felfli Z., Msezane A. Z., Bessis D. Phys. Rev. Lett.1996. V. 76. P. 2456 - 2459.
18. Амусья М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А. ЖТФ. 1976. Т. 46, №10. С. 2207-2209.
19. Amusia M. Ya, Chernysheva L. V. Computation of Atomic Processes, Bristol-Philadelpha: IOP Publishing, 1997, 253 p.

20. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2002. V. 65 (5). P. 054701/1-4.
21. Fang X. W. and Leung K. T. Phys. Rev. A. 2000. V. 60. P. 062703.
22. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2003. V. 65, P. 022703-1-8.
23. Bulletin of the American Physical Society. / Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Tucson (USA): DAMOP04, 2004. P. D1 125.
24. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2002. V. 65(6). P. 062705/1-8.
25. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Surface Review and Letters. 2002. V. 9, N 2. P. 1155-1160.
26. Буймистров В. М., Трахтенберг Л. И. ЖТФ. 1975. Т. 69. С. 108-114.
27. Амусья М. Я., Балтенков А. С., Пайзиев А. А. Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24, №6. С. 366-369.
28. Амусья М. Я. Тормозное излучение. М.: Энергоиздат, 1990.
29. Амусья М. Я., Буймистров В. М., Зон Б. А., Цытович В. Н. Поляризационное тормозное излучение частиц и атомов. М.: Наука, 1987. 335с.
30. Verkhovtseva E. T., Gnathenko E. V., Pogrebnjak P. S. J. Phys. B. 1983. V. 16. P. L613-L620.
31. Korol A. V., Solov'yov A. V. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V.30. P. 1105-1150.
32. Амусья М. Я., Балтенков А. С. Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1123-1124.
33. Амусья М. Я., Соловьев А. В. Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1369-1373.
34. Read F. H. Radiat. Res. 1975. V. 54. P. 23-35.
35. Амусья М. Я., Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А. ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 470-481.
36. Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А. УФН. 1989. Т. 32. С. 569-580.
37. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G. J. Phys. B. 1976. V. 9. P. L531-534.
38. Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В. ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 39-45.
39. Canter K. F., Coleman P. G., Griffith T. C., Heyland G. R. J. Phys B. 1973. V. 6. P. L201-L205.
40. Jaduszliwer E., Paul D. A. L. Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1565-1573.
41. Sinapius G., Raith W., Wilson W. G. J. Phys. B. 1980. V. 13. P. 4079-4083.

- 42. *Mizogava T., Nakayama Y., Kawaratan T., Tosaki M.* Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 2171-2183.
- 43. *McAlinden M. T., Kernoghan A. A., Walters H. R. J.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 1543-1552.
- 44. *Dababneh M. S., Kauppila W. E., Downing J. B., Lapierre F., Pol V., Smart J. H., Stein T.S.* Phys. Rev. A. 1980. V. 22. P. 1872-1884.
- 45. *Stein T. S., Kauppila W. E.* Adv. At. Mol. Phys. 1982. V. 18. P. 53-65.
- 46. *Charlton M.* Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. P. 737-755.
- 47. *Hewitt R. N., Noble C. J., Bransden B. H.* J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys. 1993. V. 26. P. 3661-3673.
- 48. *Zhou S., Parikh S. P., Kauppila W. E., Kwan C. K., Lin D., Surdutovich A., Stein T. S.* Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 236-239.

Рисунки к главе 6

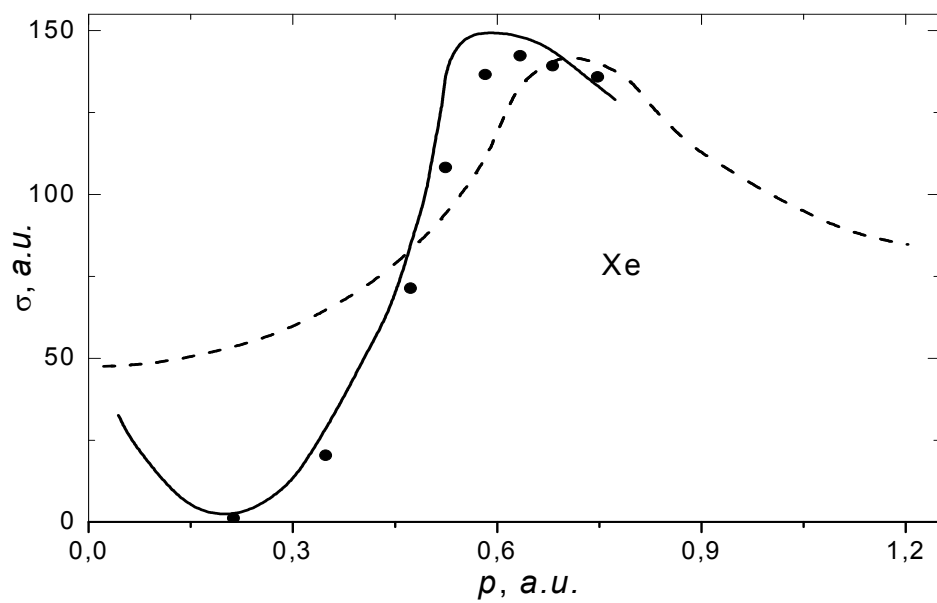


Рис.6.1

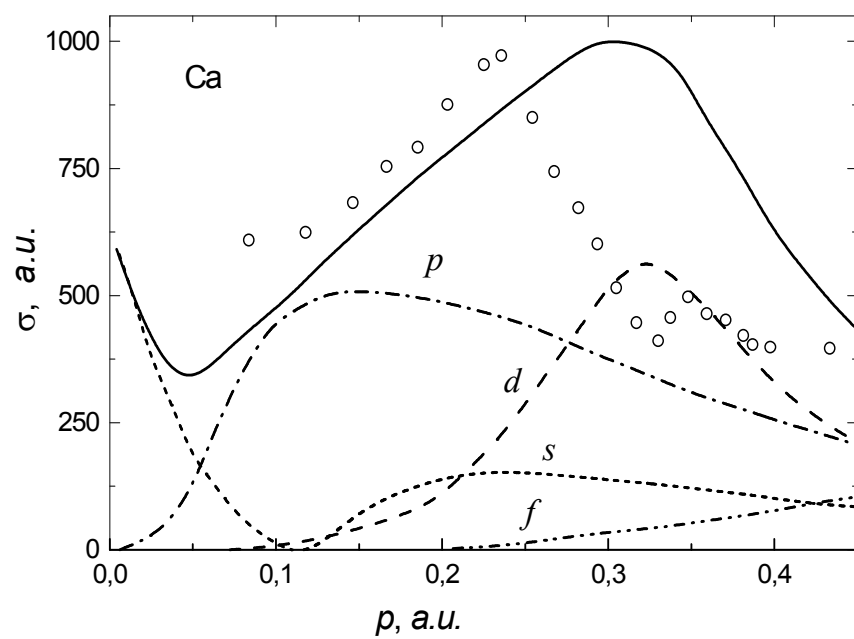


Рис. 6.2.

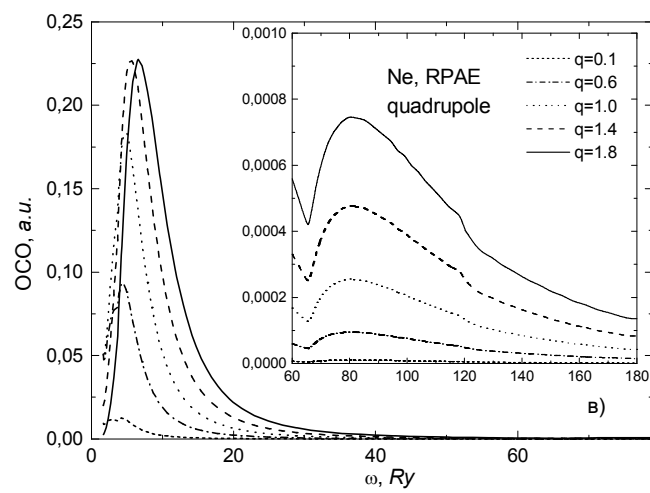
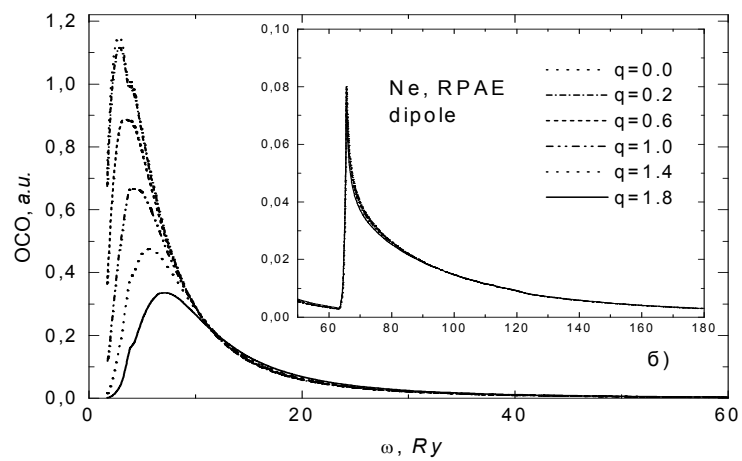
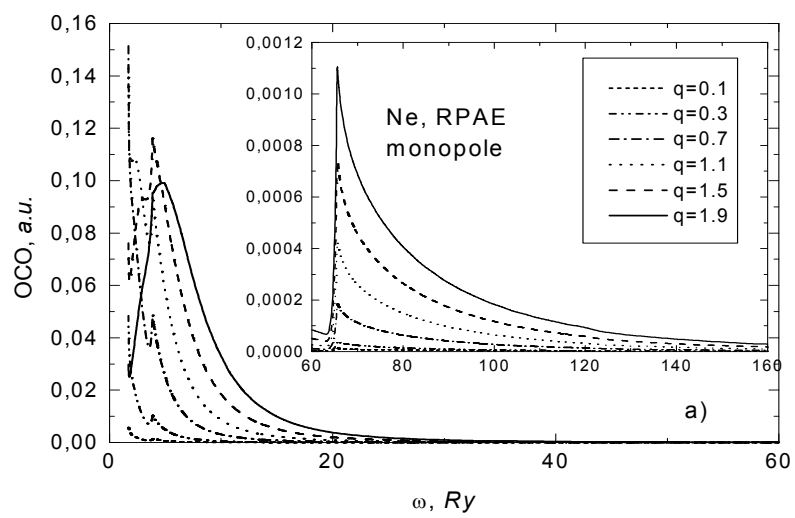


Рис.6.3

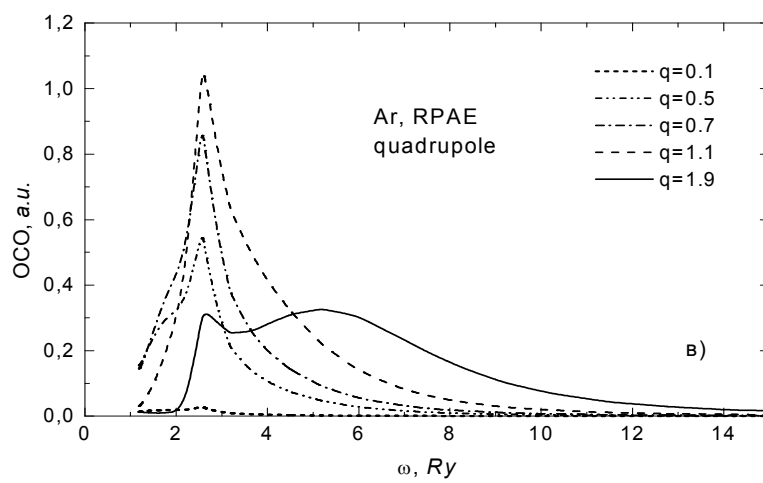
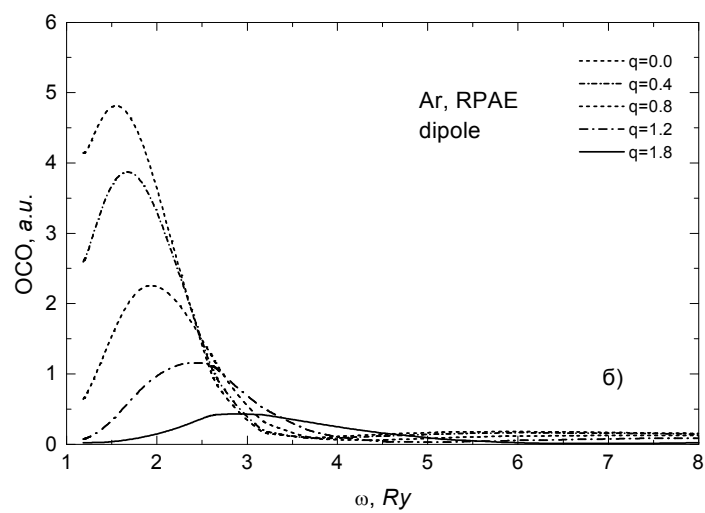
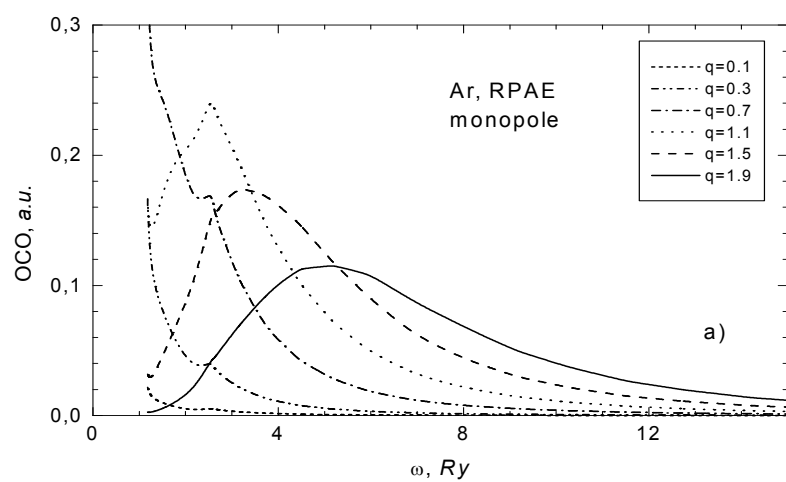


Рис.6.4

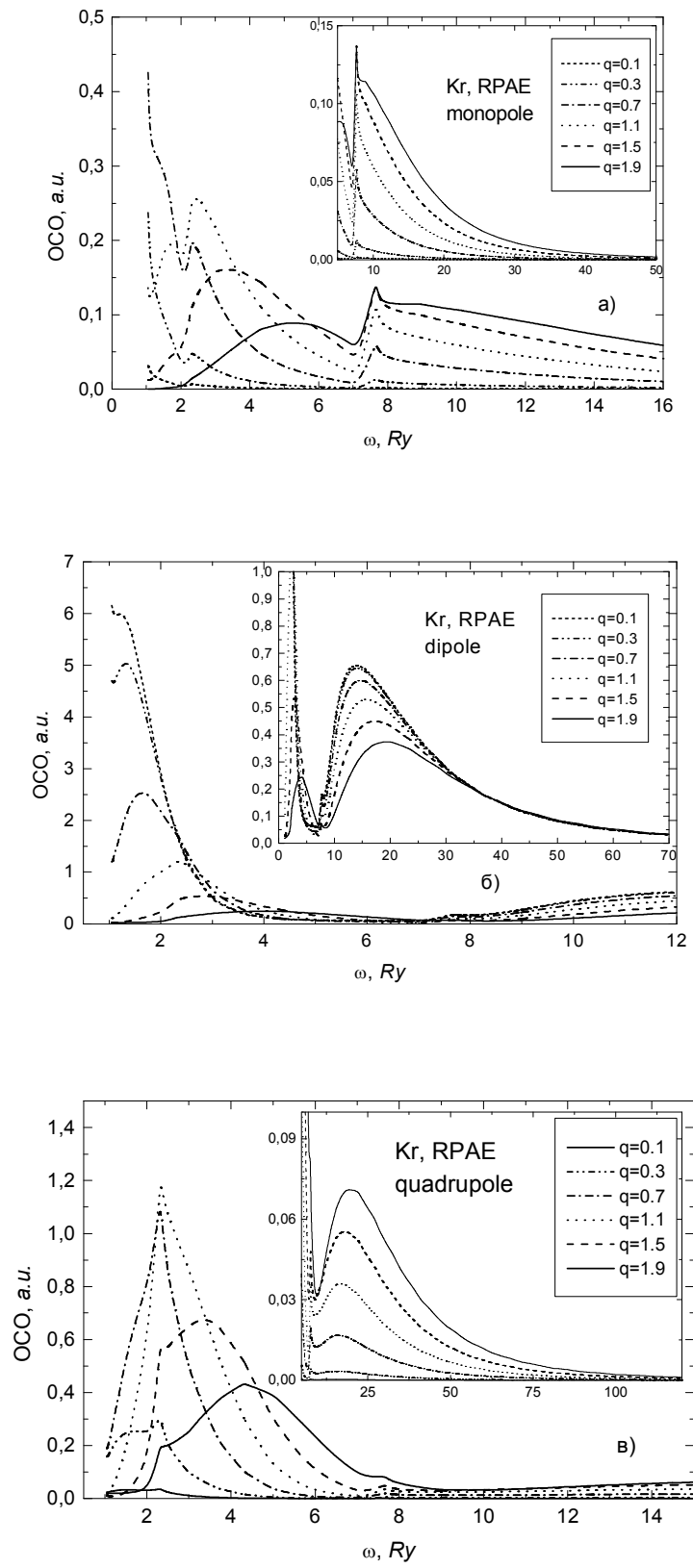


Рис.6.5

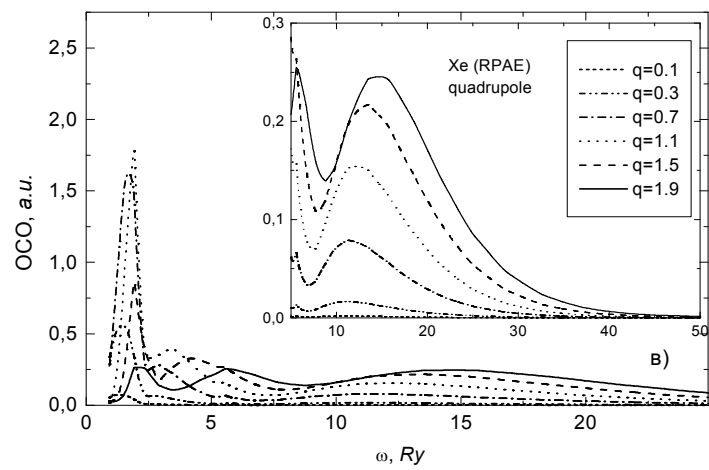
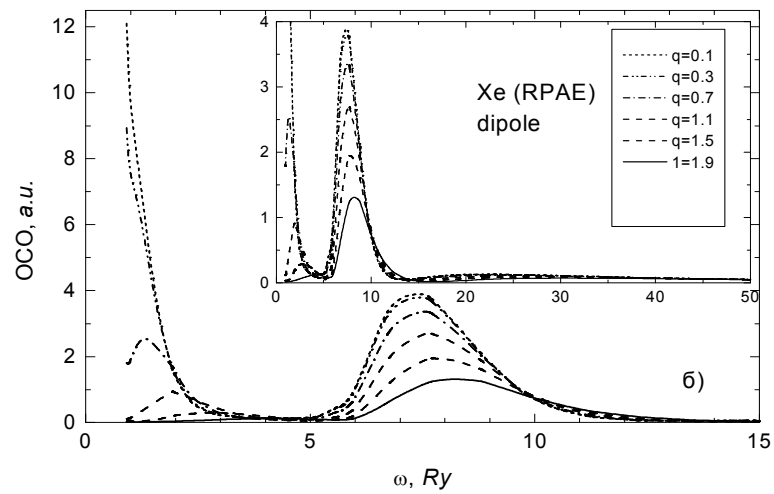
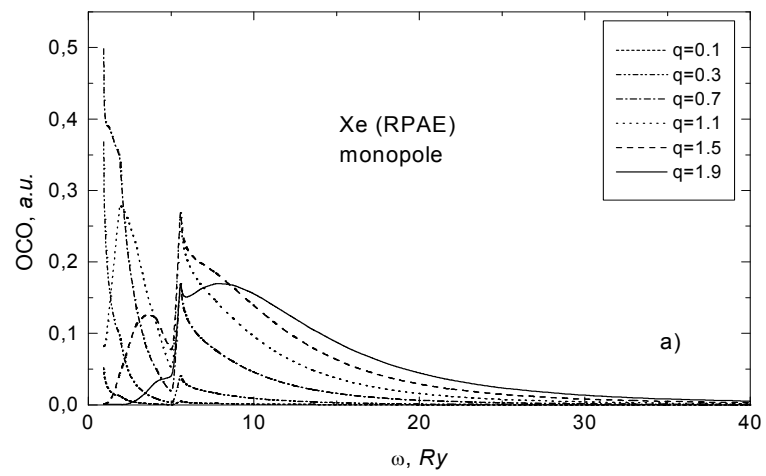


Рис.6.6

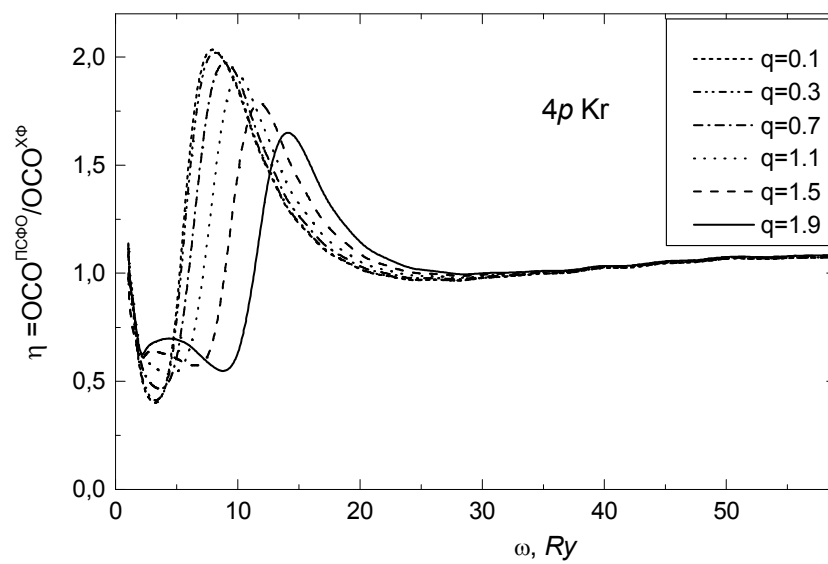


Рис.6.7

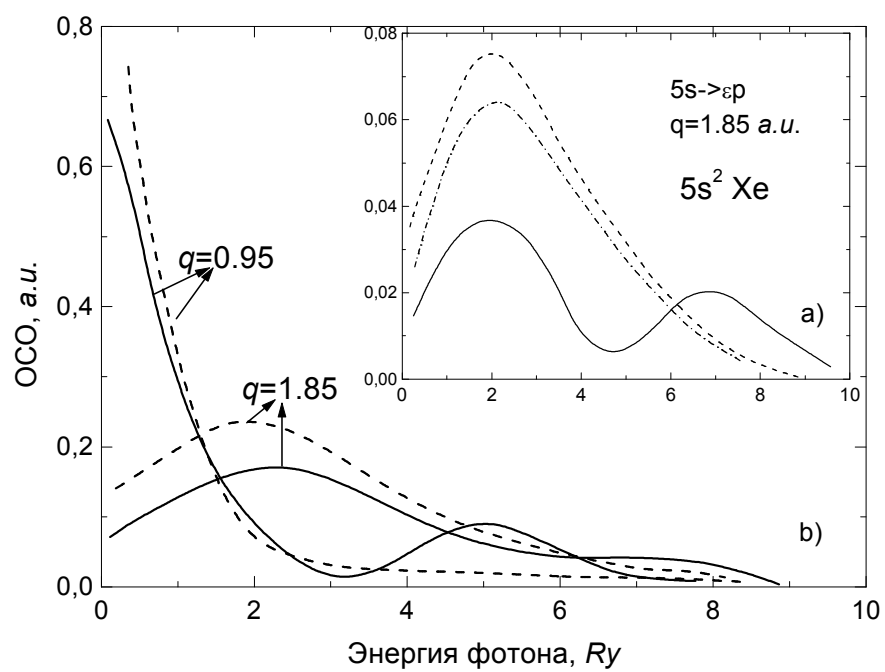


Рис. 6.8

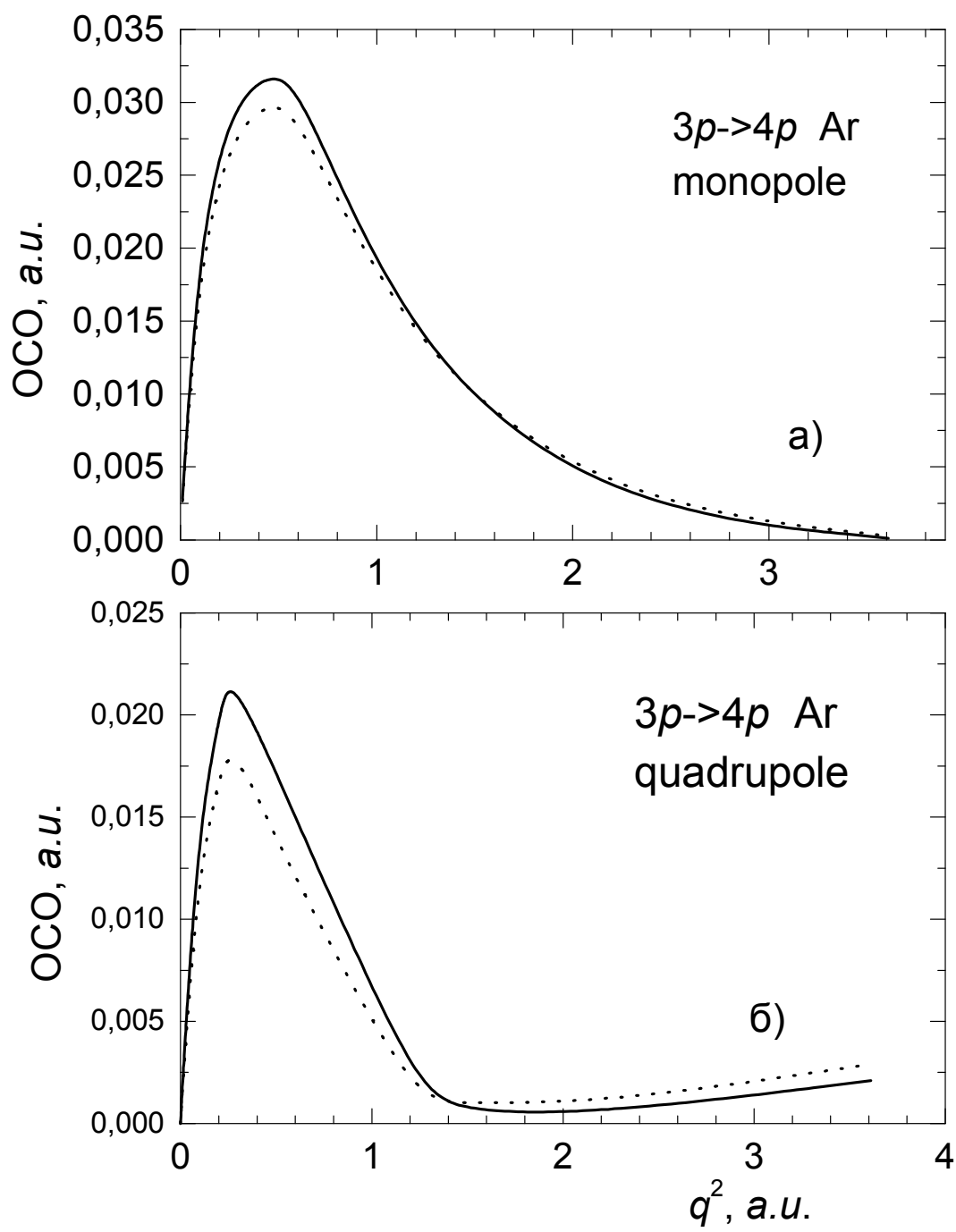


Рис. 6.9

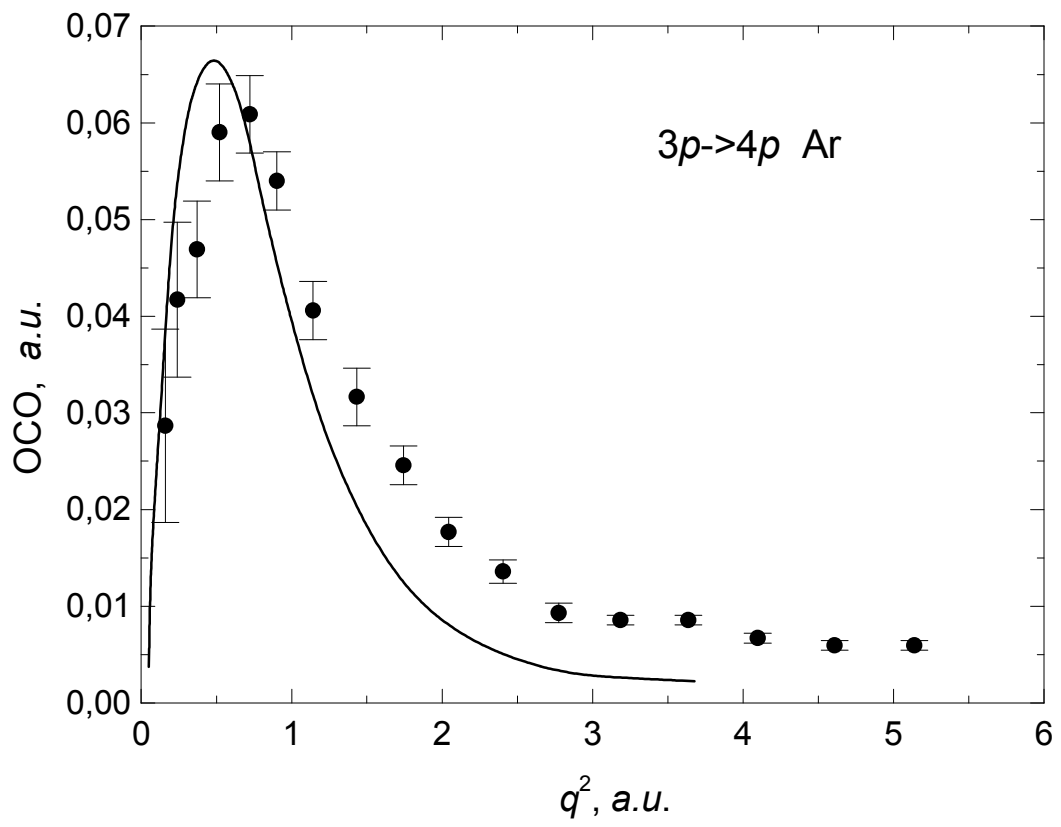


Рис.6.10

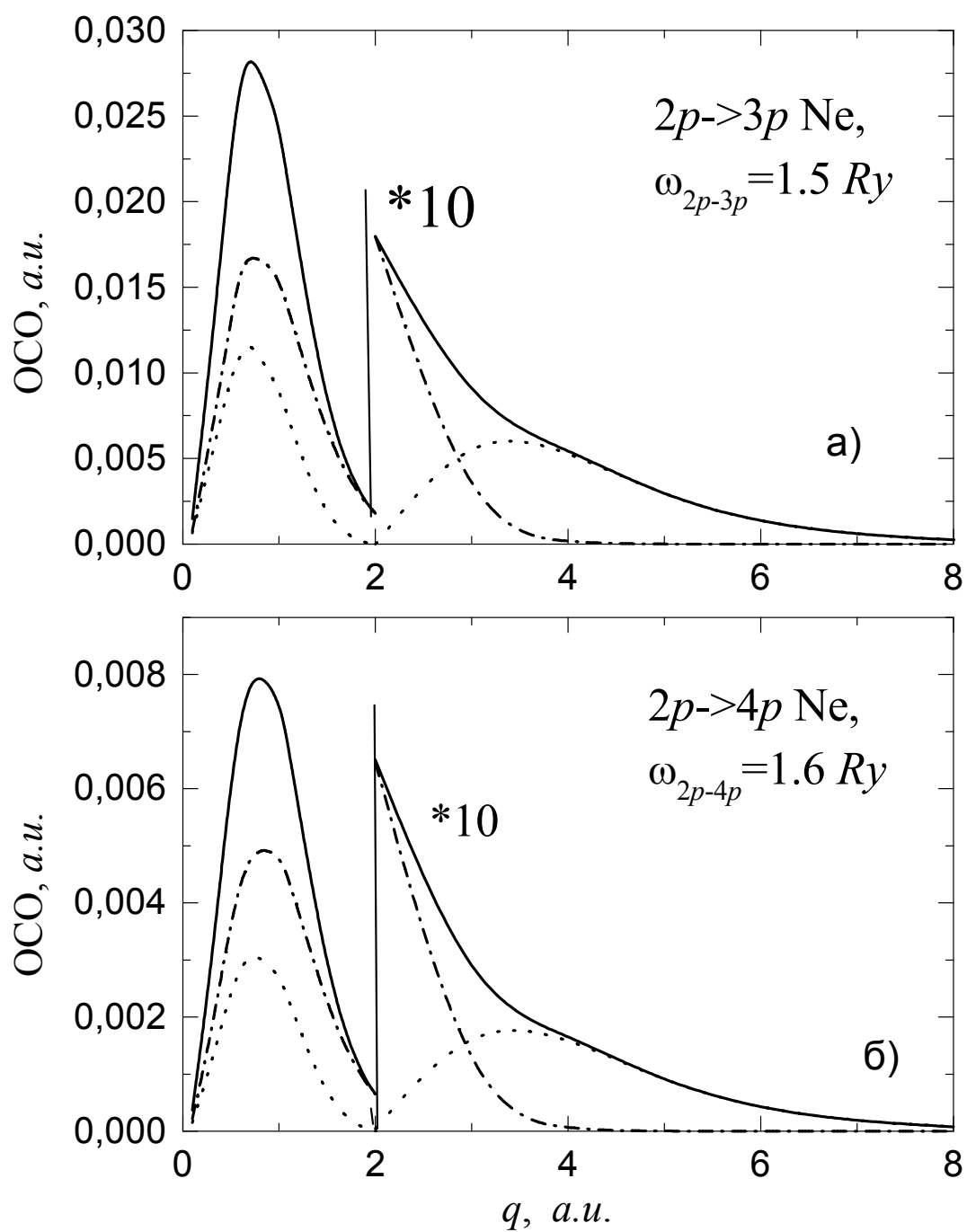


Рис.6.11

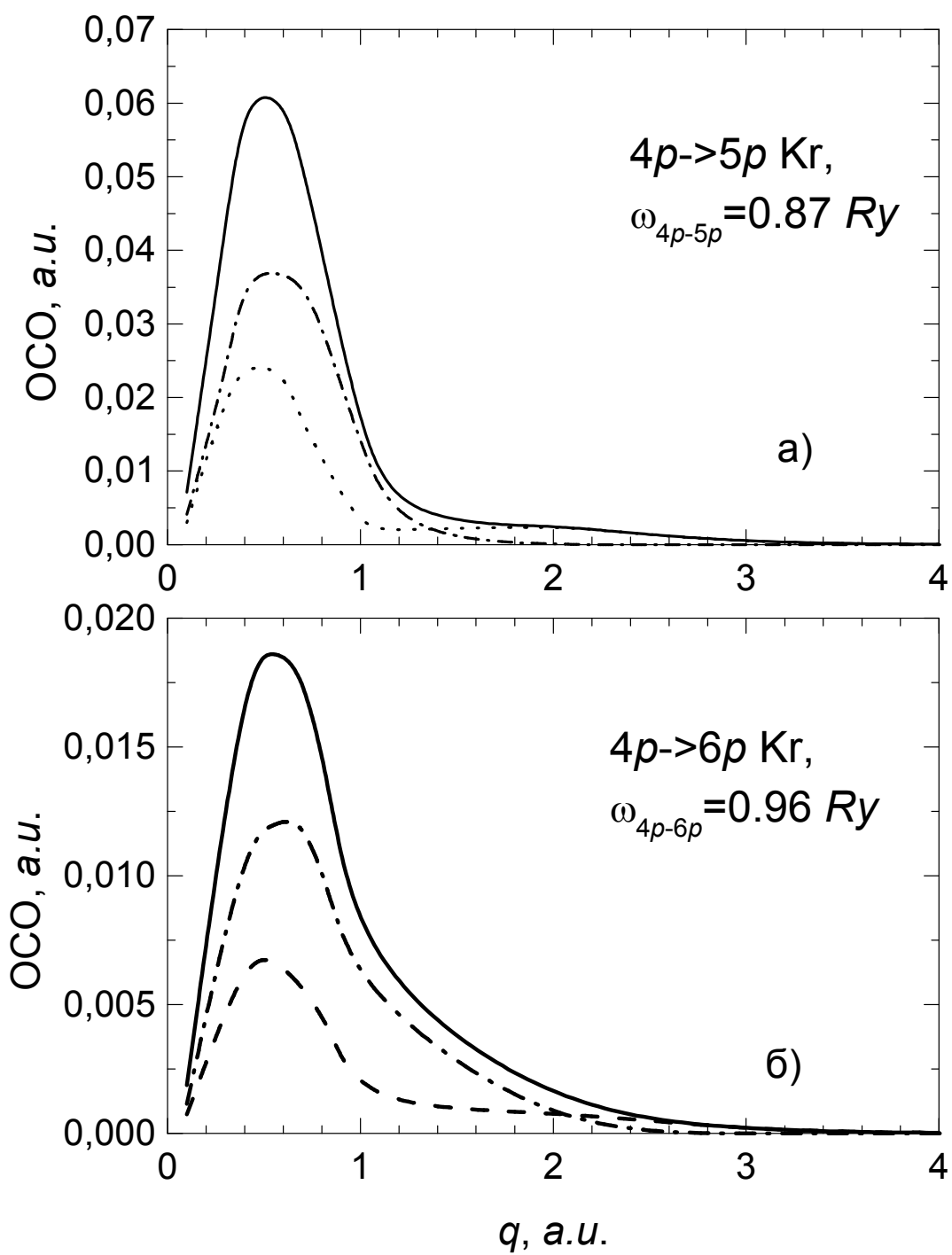


Рис.6.12

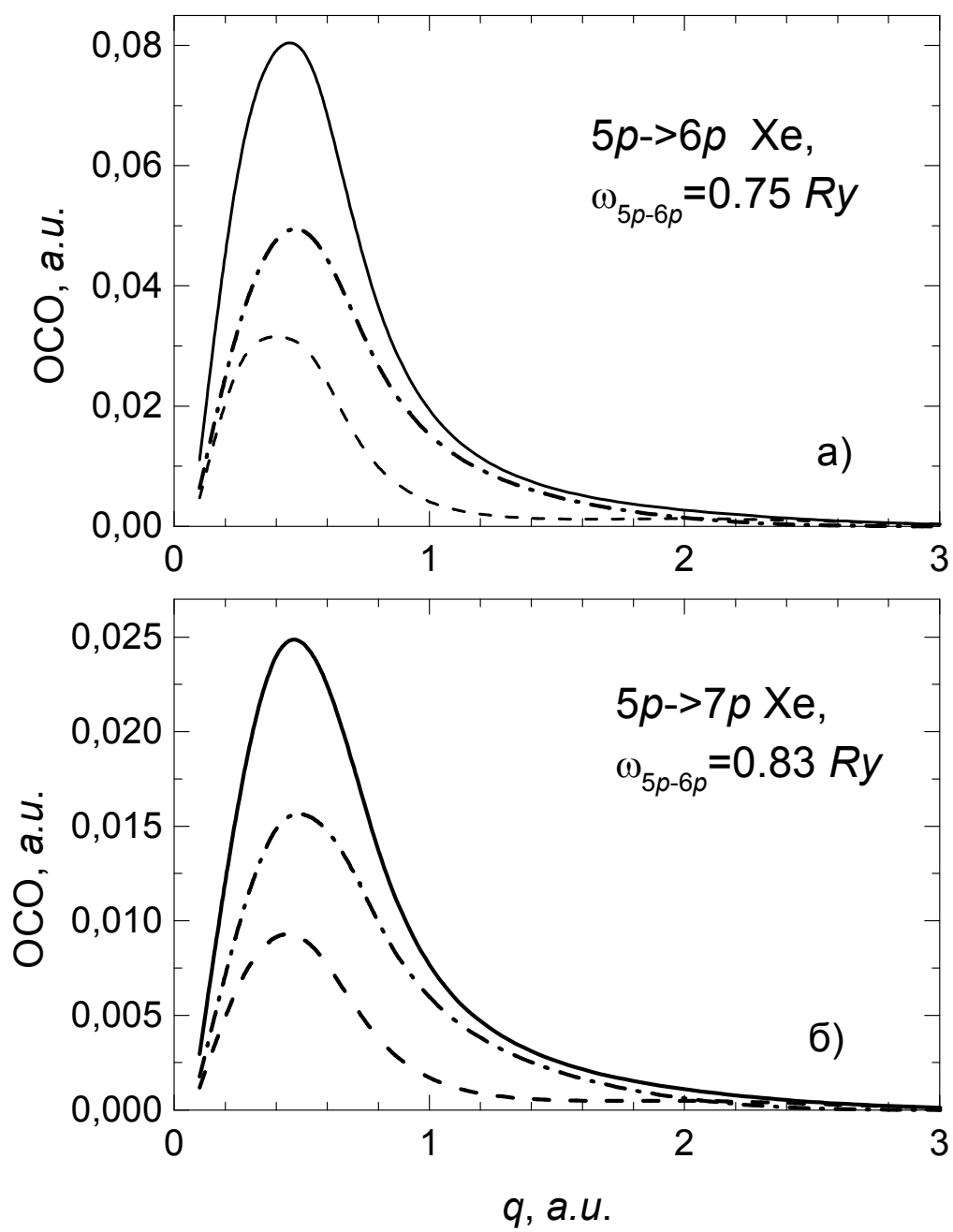


Рис.6.13

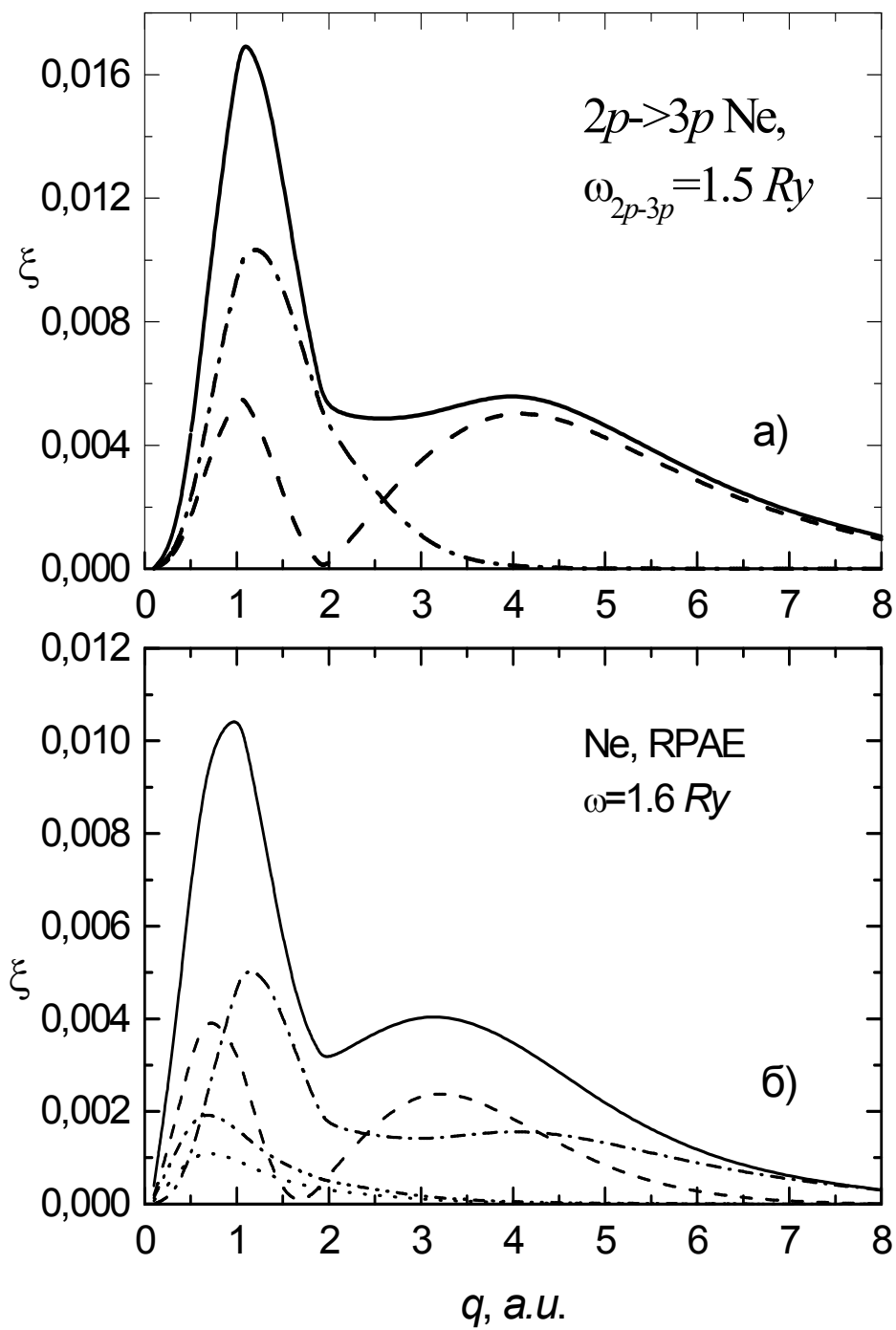


Рис. 6.14

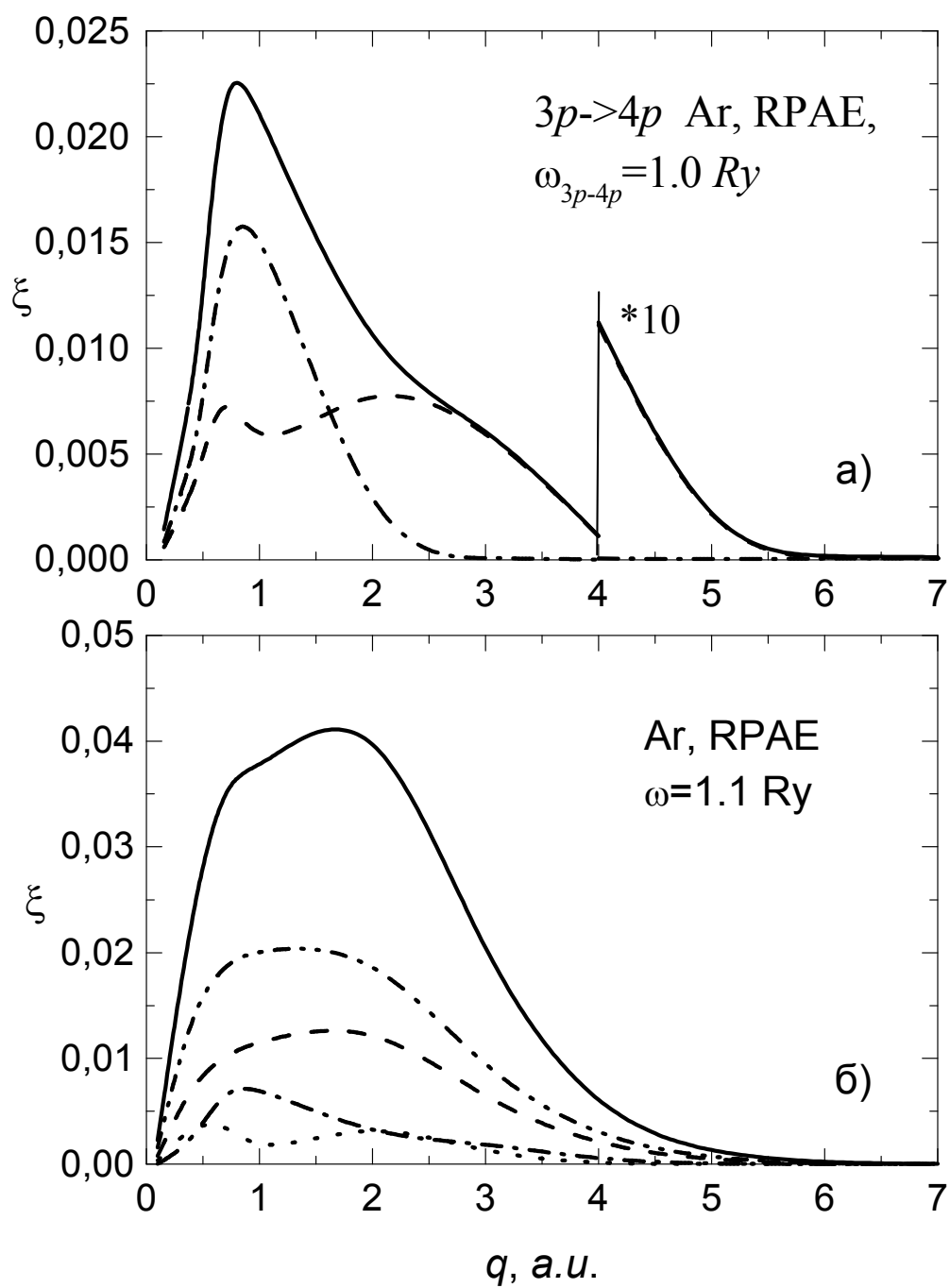


Рис.6.15

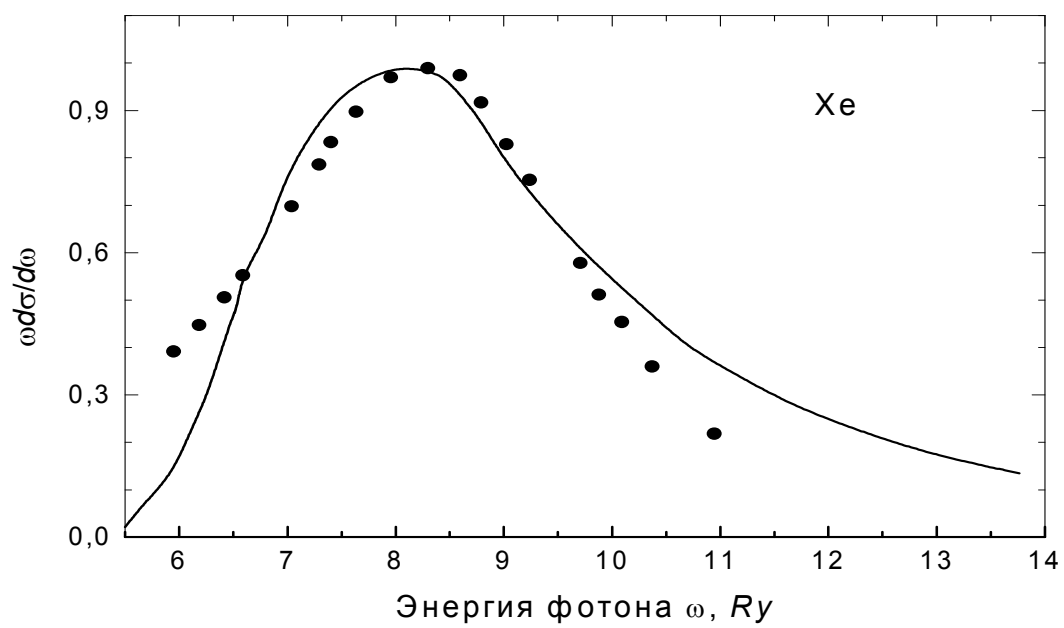


Рис. 6.16

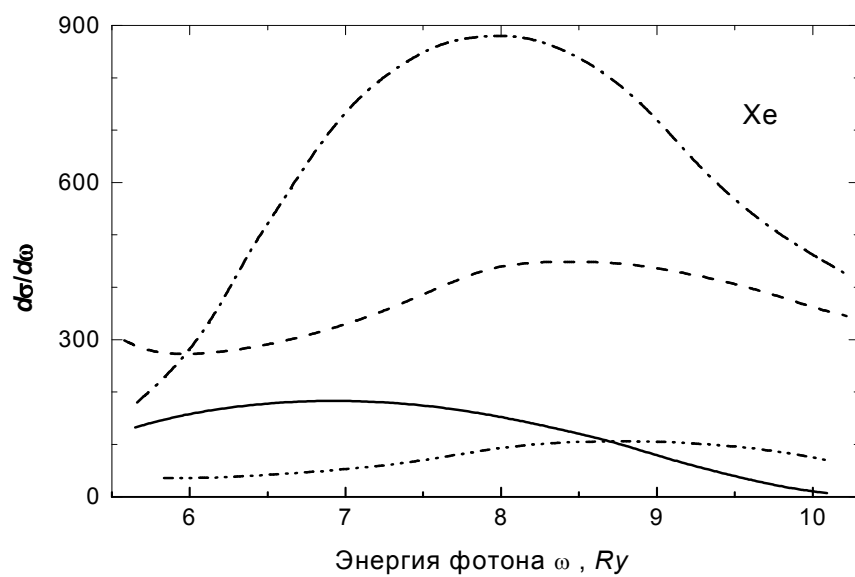


Рис. 6.17

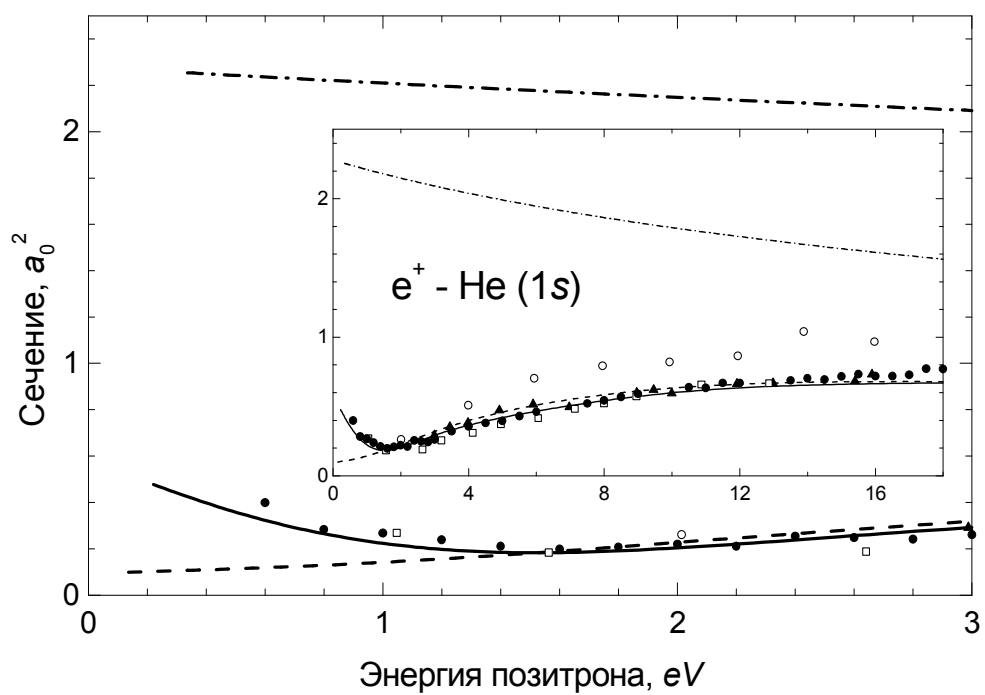


Рис.6.18

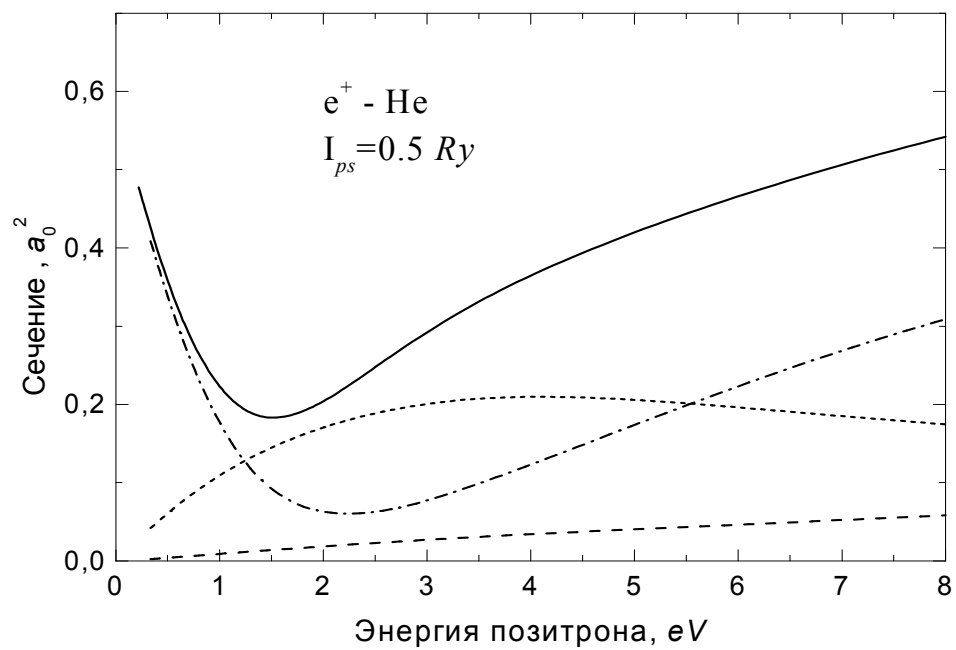


Рис. 6.19

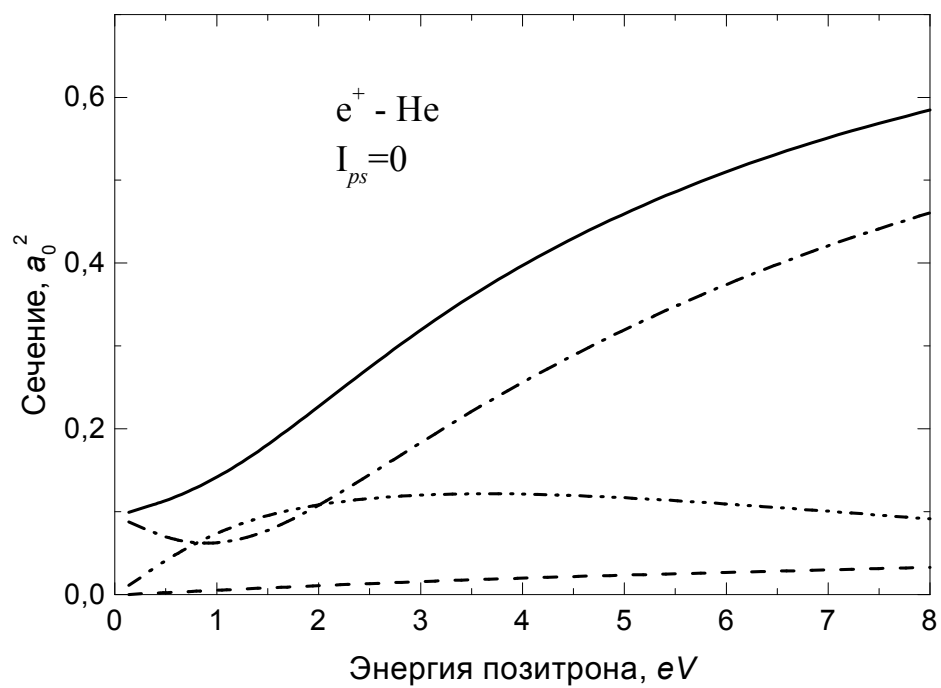


Рис.6.20

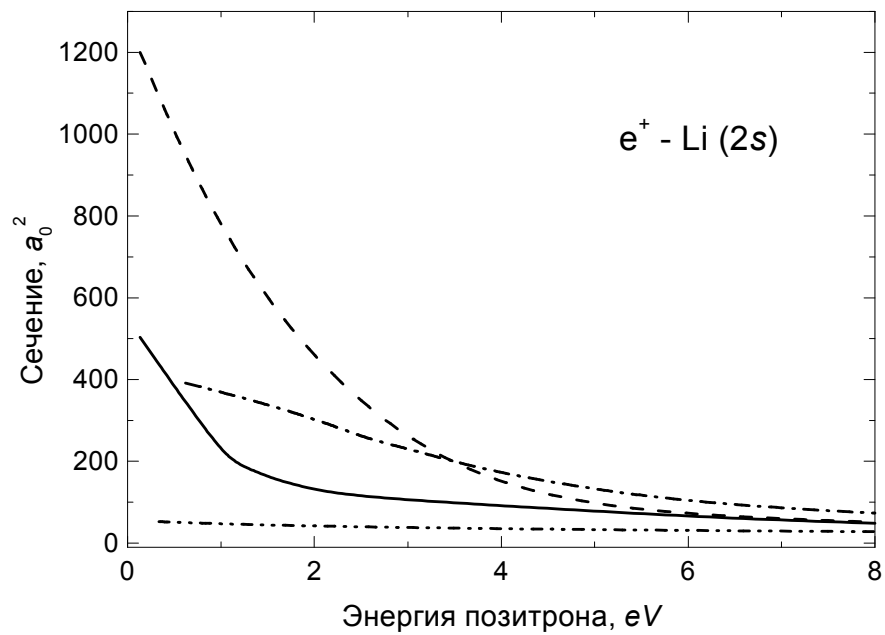


Рис.6.21.

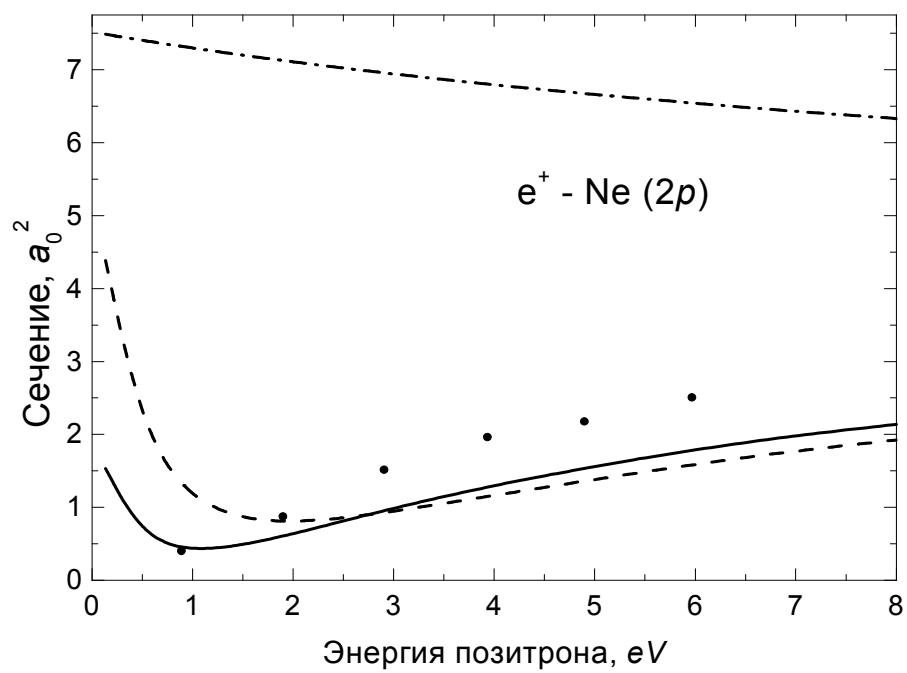


Рис.6.22

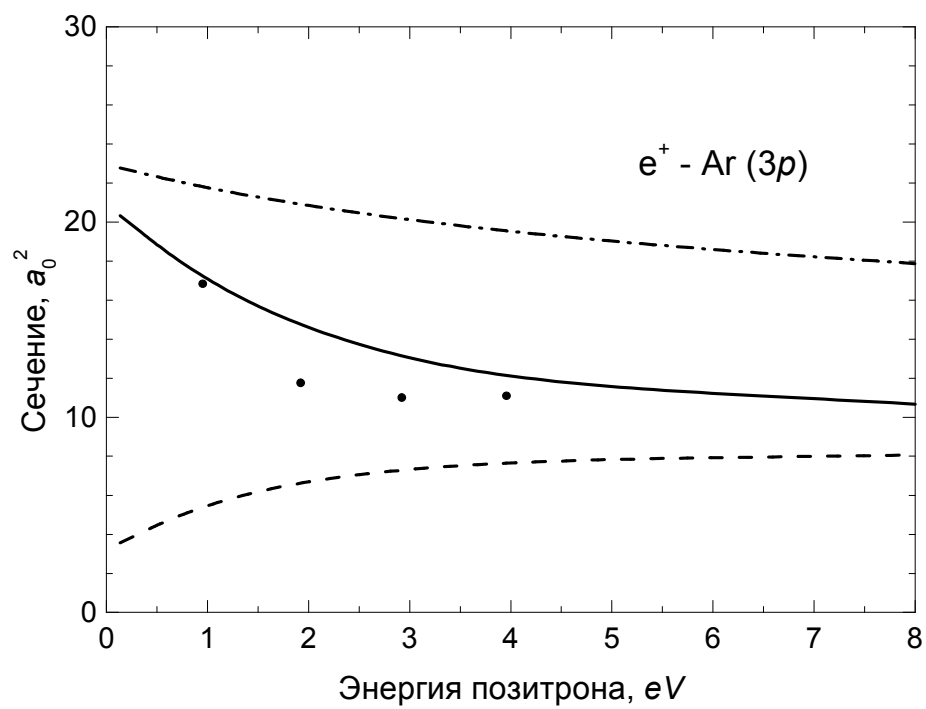


Рис.6.23



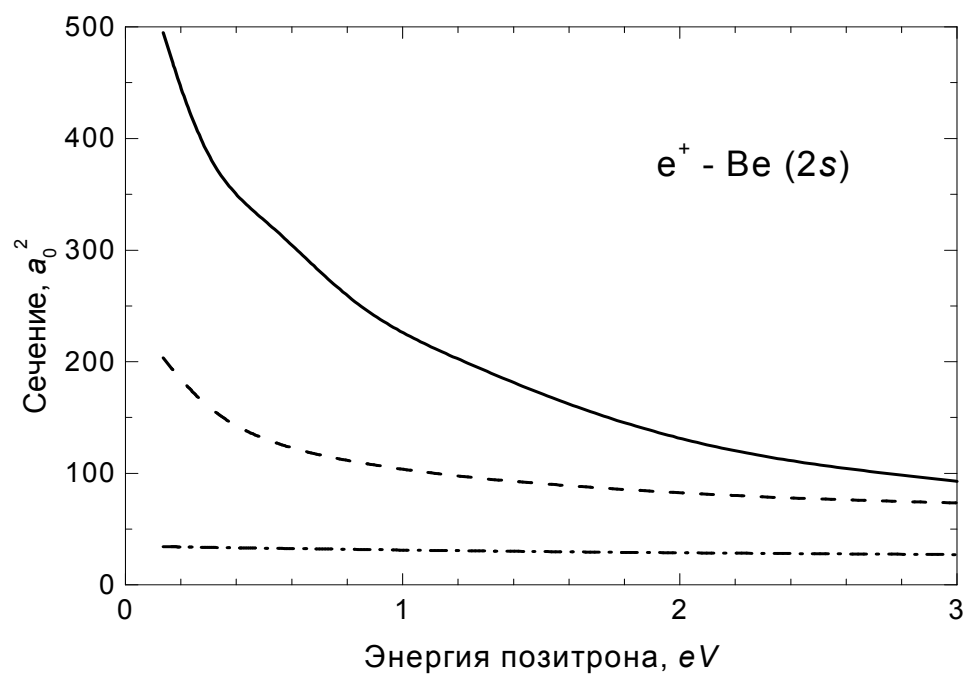


Рис.6.26

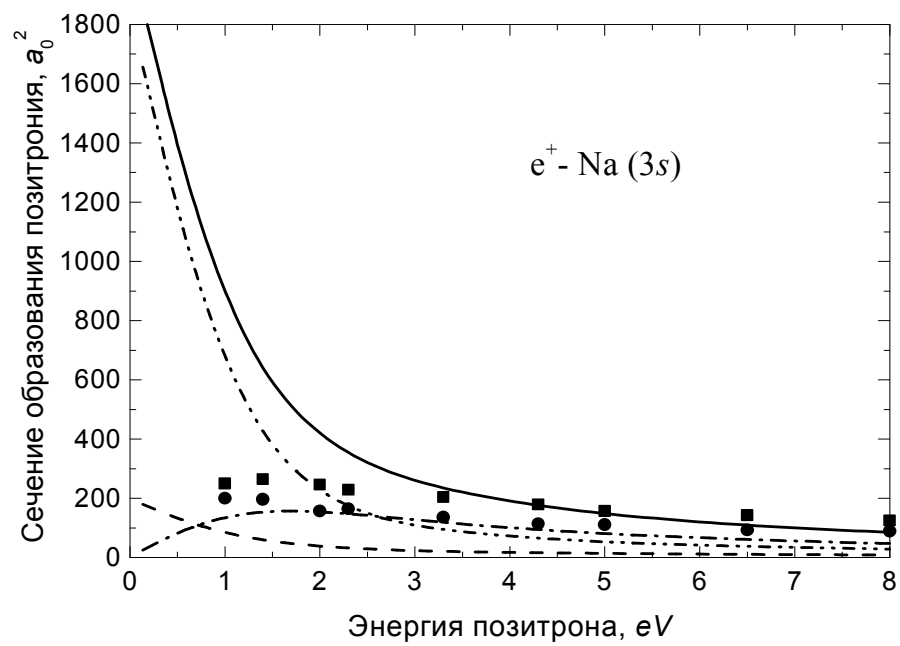


Рис.6.27.

Рис.6.1. Сечение упругого рассеяния электронов σ на Хе как функция импульса электрона p . Пунктирная линия – ХФ, сплошная линия – ПСФО [3], точки – эксперимент [4].

Рис.6.2. Сечение упругого рассеяния электронов на Са как функция импульса электрона p . Полное (сплошная линия) и парциальные (для s -, p -, d -, f - рассеянных волн) сечения с учетом многоэлектронных эффектов [6-8], точки – эксперимент [9].

Рис.6.3. Обобщенные силы осцилляторов атома Не как функции переданных энергии ω (Ry) и импульса q ($a.u.$). а) Полная плотность монополярных ОСО в ПСФО. б) Полная плотность дипольных ОСО в ПСФО. в) Полная плотность квадрупольных ОСО в ПСФО.

Рис.6.4. Обобщенные силы осцилляторов атома Аг как функции переданных энергий ω (Ry) и импульса q ($a.u.$). а) Полная плотность монополярных ОСО в ПСФО. б) Полная плотность дипольных ОСО в ПСФО. в) Полная плотность квадрупольных ОСО в ПСФО.

Рис.6.5. Обобщенные силы осцилляторов атома Кг как функции переданных энергии ω (Ry) и импульса q ($a.u.$). а) Полная плотность монополярных ОСО в ПСФО. б) Полная плотность дипольных ОСО в ПСФО. в) Полная плотность квадрупольных ОСО в ПСФО.

Рис.6.6. Обобщенные силы осцилляторов атома Хе как функции переданных энергий ω (Ry) и импульса q ($a.u.$). а) Полная плотность монополярных ОСО в ПСФО. б) Полная плотность дипольных ОСО в ПСФО. в) Полная плотность квадрупольных ОСО в ПСФО.

Рис.6.7. Отношение плотностей дипольных ОСО $4p$ электронов в ПСФО и ХФ,

$$\eta_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q) = F_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q) / f_{4p-\varepsilon d, s}(\omega, q).$$

Рис.6.8. Дипольные обобщенные силы осцилляторов $5s^2$ оболочки Хе, $q = 0.95, 1.85 a.u.$ Сплошная линия – ПСФО, пунктир – ХФ, штрих-пунктир – ПСФО без учета воздействия $4d$ электронов.

Рис.6.9. Обобщенные силы осцилляторов для перехода $3p \rightarrow 4p$ в Аг. а) Полная плотность монополярных ОСО. б) Полная плотность квадрупольных ОСО. Сплошная линия – ПСФО, пунктир - ХФ (форма длины)

Рис.6.10. Обобщенные силы осцилляторов для перехода $3p \rightarrow 4p$ в Аг.. Сплошная линия - сумма монополярных и квадрупольных ОСО, точки – эксперимент [21].

Рис.6.11. **Обобщенные силы осцилляторов атома Ne в ПСФО: а) $2p \rightarrow 3p$, б) $2p \rightarrow 4p$.**

Сплошная линия, штрих-пунктир и пунктир - полная плотность, монопольные и квадрупольные ОСО, соответственно.

Рис.6.12. **Обобщенные силы осцилляторов атома Kr в ПСФО: а) $4p \rightarrow 5p$, б) $4p \rightarrow 6p$.**

Сплошная линия, штрих-пунктир и пунктир - полная плотность, монопольные и квадрупольные ОСО, соответственно

Рис.6.13. **Обобщенные силы осцилляторов атома Xe в ПСФО: а) $5p \rightarrow 6p$, б) $5p \rightarrow 7p$.**

Сплошная линия, штрих-пунктир и пунктир – полная плотность, монопольные и квадрупольные ОСО, соответственно

Рис.6.14. **Дифференциальные сечения, относительно томпсоновского дифференциального сечения, в комптоновском рассеянии в ПСФО для Ne. а)**

Переход $2p-3p$. Сплошная линия – полное сечение, штрих-пунктир - монопольное, пунктир - квадрупольное сечение. б) Переход $2p-3d$: штрих-штрих-пунктир – диполь+октуполь; переход $2p-4p$: штрих-пунктир – монополь+ квадруполь; переход $2p-4d$: точки – диполь+ октуполь; переход $2p-4s$: пунктир – диполь; сумма всех вкладов – сплошная линия.

Рис.6.15. **Дифференциальные сечения, относительно томпсоновского дифференциального сечения, в комптоновском рассеянии в ПСФО для Ar. а)**

Переход $3p-4p$. Сплошная линия – полное сечение, штрих-пунктир - монопольное, пунктир - квадрупольное сечение. б) Переход $3p-3d$: штрих-штрих-пунктир – диполь+октуполь; переход $3p-5p$: штрих-пунктир – монополь+ квадруполь; переход $3p-4d$: пунктир – диполь+ октуполь; переход $3p-5s$: точки – диполь; сумма всех вкладов – сплошная линия.

Рис.6.16. **Спектр тормозного излучения в столкновении электрона энергии $E = 44 Ry$ с Xe.** Сплошная линия – ПСФО, точки – эксперимент [30], нормированный на расчетную кривую в максимуме.

Рис.6.17. **Спектр тормозного излучения электрона, α - частицы и атома Ne на Xe.**

Сплошная линия – атом Ne с учетом поляризуемостей Ne и Xe, пунктир – электрон, штрих-пунктир - α - частица, штрих-штрих-пунктир атом Ne с учетом поляризуемости только Xe.

Рис.6.18. **Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Ne.** Штрих-пунктир – приближение ХФ, пунктир – ПСФО без учета образования позитрония,

сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония. Экспериментальные данные: треугольники – [39], кружки черные - [40], квадраты - [41], кружки пустые - [42].

Рис.6.19. Парциальные и полное сечения рассеяния позитронов на атомах He с учетом образования позитрония. Штрих-пунктир – s -волна, точки – p -волна, пунктир – d -волна, сплошная линия – сумма трех парциальных сечений.

Рис.6.20. Парциальные и полное сечения рассеяния позитронов на атомах He без учета образования позитрония. Штрих-пунктир – s -волна, штрих-штрих-пунктир – p -волна, пунктир – d -волна, сплошная линия – сумма трех парциальных сечений.

Рис.6.21. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Li. Штрих-штрих-пунктир – приближение ХФ, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония, пунктир – ПСФО без учета образования позитрония, штрих-пунктир – результат расчета работы [43].

Рис. 6.22. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Ne. Штрих-пунктир – приближение ХФ, пунктир – ПСФО без учета образования позитрония, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония. Эксперимент - точки [44].

Рис. 6.23. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Ar. Штрих-пунктир – приближение ХФ, пунктир – ПСФО без учета образования позитрония, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония. Эксперимент - точки [44].

Рис.6.24. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Xe. Штрих-пунктир – приближение ХФ, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония. Эксперимент: точки - [44], квадраты - [41].

Рис. 6.25. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Na. Штрих-пунктир – приближение ХФ, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония. Пунктирная линия с точками – расчет в приближении сильной связи [47].

Рис. 6.26. Сечение упругого рассеяния медленных позитронов на атомах Be. Штрих-пунктир – приближение ХФ, пунктир – ПСФО без учета образования позитрония, сплошная линия – ПСФО с учетом образования позитрония

Рис.6.27. Сечение образования позитрония при рассеянии медленных позитронов на атомах Na. Штрих-пунктир – s -волна, штрих-штрих-пунктир – p -волна, пунктир – d -волна, сплошная линия – сумма трех парциальных сечений. Экспериментальные данные из работы [48], квадраты – верхний предел, точки – нижний предел.

Литература к гл. 6.

1. Чернышева Л. В., Амусья М. Я., Давидович Д., Черепков Н. А. Препринт ФТИ № 663, Л.: ЛИЯФ, 1980.
2. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G. Phys. Lett A. 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
3. Амусья М. Я., Танчик А., Черепков Н. А., Чернышева Л. В., Шапиро С. Г. ЖЭТФ. 1975. Т. 68, N 6. С. 2023-2031.
4. Ramsauer C., Kollath R. Ann. Phys. 1932. V. 72. P 345-351.
5. Амусья М. Я., Долматов В. К. ЖЭТФ. 1990. Т. 97, № 4. С. 1129-1139.
6. Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В. Препринт ФТИ им А.Ф.Иоффе №1096, Л.: ЛИЯФ, 1987.
7. Физика электронных и атомных столкновений / Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. №12. Санкт-Петербург, 1991. С. 77-88.
8. Gribakin G. F., Gultsev B. V., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 4505-4519.
9. Романюк Н. И., Шпенник О. Б., Запесочный И. П. Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 472-475.
10. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. С. 32-36; Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Изв. ВУЗов. Физика. 1990. Т. 33. С. 86-96.
11. Amusia M. Ya., Sheinerman S. A. J. Phys. B. 1979. V. 12, N 4. P. 649-662.
12. Запесочный И. П., Жуков И. Г., Фельцман П. В. ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1357.
13. Amusia M. Ya., Ivanov V. K., Sheinerman S. A. J. Phys. B. 1976. V. 9, N 9. P. 1537-1553.
14. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys.Rev.A.2001. V. 64. P. 032711
15. Felfli Z., Embaye N., Ozimba P., Msezane A. Z. Phys. Rev A. 2001. V. 63. P. 012709.
16. Felfli Z., Msezane A. Z., Bessis D. Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 963-966.
17. Haffad A., Felfli Z., Msezane A. Z., Bessis D. Phys. Rev. Lett.1996. V. 76. P. 2456 - 2459.
18. Амусья М. Я., Иванов В. К., Шейнерман С. А. ЖТФ. 1976. Т. 46, №10. С. 2207-2209.
19. Amusia M. Ya, Chernysheva L. V. Computation of Atomic Processes, Bristol-Philadelpha: IOP Publishing, 1997, 253 p.

20. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2002. V. 65 (5). P. 054701/1-4.
21. Fang X. W. and Leung K. T. Phys. Rev. A. 2000. V. 60. P. 062703.
22. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2003. V. 65, P. 022703-1-8.
23. Bulletin of the American Physical Society. / Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Tucson (USA): DAMOP04, 2004. P. D1 125.
24. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Phys. Rev. A. 2002. V. 65(6). P. 062705/1-8.
25. Amusia M. Ya., Chernysheva L. V., Felfli Z., Msezane A. Z. Surface Review and Letters. 2002. V. 9, N 2. P. 1155-1160.
26. Буймистров В. М., Трахтенберг Л. И. ЖТФ. 1975. Т. 69. С. 108-114.
27. Амусья М. Я., Балтенков А. С., Пайзиев А. А. Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24, №6. С. 366-369.
28. Амусья М. Я. Тормозное излучение. М.: Энергоиздат, 1990.
29. Амусья М. Я., Буймистров В. М., Зон Б. А., Цытович В. Н. Поляризационное тормозное излучение частиц и атомов. М.: Наука, 1987. 335с.
30. Verkhovtseva E. T., Gnathenko E. V., Pogrebnjak P. S. J. Phys. B. 1983. V. 16. P. L613-L620.
31. Korol A. V., Solov'yov A. V. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V.30. P. 1105-1150.
32. Амусья М. Я., Балтенков А. С. Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1123-1124.
33. Амусья М. Я., Соловьев А. В. Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 1369-1373.
34. Read F. H. Radiat. Res. 1975. V. 54. P. 23-35.
35. Амусья М. Я., Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А. ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 470-481.
36. Кучиев М. Ю., Шейнерман С. А. УФН. 1989. Т. 32. С. 569-580.
37. Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Shapiro S. G. J. Phys. B. 1976. V. 9. P. L531-534.
38. Амусья М. Я., Черепков Н. А., Чернышева Л. В. ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 39-45.
39. Canter K. F., Coleman P. G., Griffith T. C., Heyland G. R. J. Phys B. 1973. V. 6. P. L201-L205.
40. Jaduszliwer E., Paul D. A. L. Can. J. Phys. 1973. V. 51. P. 1565-1573.
41. Sinapius G., Raith W., Wilson W. G. J. Phys. B. 1980. V. 13. P. 4079-4083.

- 42. *Mizogava T., Nakayama Y., Kawaratan T., Tosaki M.* Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 2171-2183.
- 43. *McAlinden M. T., Kernoghan A. A., Walters H. R. J.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 1543-1552.
- 44. *Dababneh M. S., Kauppila W. E., Downing J. B., Lapierre F., Pol V., Smart J. H., Stein T.S.* Phys. Rev. A. 1980. V. 22. P. 1872-1884.
- 45. *Stein T. S., Kauppila W. E.* Adv. At. Mol. Phys. 1982. V. 18. P. 53-65.
- 46. *Charlton M.* Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. P. 737-755.
- 47. *Hewitt R. N., Noble C. J., Bransden B. H.* J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys. 1993. V. 26. P. 3661-3673.
- 48. *Zhou S., Parikh S. P., Kauppila W. E., Kwan C. K., Lin D., Surdutovich A., Stein T. S.* Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 236-239.

7. Образование отрицательных ионов и процессы с их участием

7.1 Формирование отрицательных ионов

Отрицательные ионы (ОИ) образуются присоединением дополнительного электрона к нейтральному атому. Основная причина связывания электрона – поляризационное притягивающее взаимодействие: под влиянием заряда электрона происходит перераспределение заряда в атомах, т.е. их поляризация, возникает дипольный момент атома, в поле которого и находится дополнительный электрон. В простейшем случае это поле на больших расстояниях от атома описывается статическим поляризационным потенциалом вида [1]

$$V(r) = -\frac{\alpha}{2r^4} \quad (7.1)$$

где α - статическая дипольная поляризуемость атома (см. раздел 4.11). Вблизи атома, при $r \rightarrow 0$, потенциал (7.1) носит сингулярный характер и неправильно описывает поведение реального потенциала. ХФ потенциал тоже носит характер притяжения, но он короткодействующий, и его силы в ряде случаев, к примеру, в атомах щелочноземельных элементов, оказывается недостаточно для образования отрицательного иона. Чтобы избавиться от нефизической сингулярности в (7.1) и в то же время описать основное состояние ОИ с помощью одночастичного уравнения Шредингера, приходится использовать потенциалы более сложного вида с набором феноменологических параметров.

С теоретической точки зрения наличие поляризационного потенциала есть проявление чисто корреляционных эффектов, поскольку в формировании этого потенциала участвуют многие электроны атома, по крайней мере, все электроны наружных оболочек. Поляризационное взаимодействие при этом описывается собственно – энергетической частью одночастичной функции Грина $\Sigma = \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ (см раздел 6.1) и определяется теми же диаграммами (6.4), что и при электронном рассеянии. При определении поляризационного взаимодействия в основном состоянии вместо налетающего электрона в (6.4) подставляется состояние дырки – электрона в основном состоянии.

Для вычисления $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$ используется как обычно базис хартри - фоковских волновых функций. В рамках приближения ХФ связанного состояния ОИ обычно не существует, в том смысле, что полная ХФ энергия ОИ, как правило, больше суммы

энергии нейтрального атома и покоящегося электрона на бесконечности. Тем не менее, основное состояние ОИ с числом электронов более одного в наружной оболочке может быть вычислено в рамках ХФ и определены ХФ собственные волновые функции и одночастичные энергии электронов. Так же могут быть вычислены волновые функции возбужденных состояний, среди которых, как правило, нет связанных состояний, а только функции сплошного спектра. Это позволяет использовать стандартный полный набор ХФ функций для определения матричных элементов и амплитуд, используемых затем для вычисления $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$.

Идейной основой подхода, позволяющего определять *энергию сродства* (т.е. энергию связи) и волновую функцию дополнительного электрона с учетом поляризационного взаимодействия, является использование уравнения Дайсона, которое в применении к атомам представляется в виде (6.5). Конкретные методы расчета были развиты в ряде публикаций [2–5]. Собственные волновые функции дополнительного электрона $\psi(\vec{r})$ и его энергия связи E находятся из уравнения:

$$H^{(0)}(\vec{r})\psi(\vec{r}) + \int \Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')\psi(\vec{r}')d\vec{r}' = E\psi(\vec{r}) \quad (7.2)$$

где $H^{(0)}$ – статический ХФ гамильтониан атома (см (3.1)). Собственно-энергетическая часть $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}') = \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E)$, входящая в (7.2) как зависящий от энергии нелокальный потенциал, вычисляется отдельно. Уравнение (7.2) описывает динамическое поляризационное взаимодействие рассматриваемого электрона и электронов атома. Для численных расчетов неизвестную волновую функцию $\psi_\lambda(\vec{r})$ можно представить в виде разложения по базису ХФ функций гамильтониана $H^{(0)}$ $\phi_v(\vec{r})$:

$$\psi_\lambda(\vec{r}) = \sum_v C_v \phi_v(\vec{r}) \quad (7.3)$$

Тогда проблема определения собственной энергии E_λ и волновой функции $\psi_\lambda(\vec{r})$ сводится к нахождению собственных векторов матрицы:

$$E_v \delta_{vv'} + \langle v | \Sigma_E | v' \rangle, \quad (7.4)$$

где матрица собственной энергии должна быть сосчитана при энергии $E = E_v$ и где $\phi_v = |v\rangle$. Расчет поляризационного потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$ во втором порядке теории возмущений (т.е. учет диаграмм (6.4)) и дальнейшее нахождение собственных векторов и чисел матрицы (7.4) позволяет получать энергии электронного сродства с точностью до 10% [5].

Поскольку устойчивые ОИ образуются атомами, обладающими большой поляризуемостью, то, как правило, такими являются атомы с незаполненными оболочками. До сравнительно недавнего времени считалось, что отрицательных ионов, образованных путем присоединения электрона к атому с заполненными оболочками, не существует [1]. Однако в 80-х годах был обнаружен целый ряд таких ОИ: Pd^- (электронная структура наружных оболочек - $4d^{10}5s$) и щелочноземельные ОИ Ca^- , Sr^- , Ba^- , Ra^- (с электронной структурой ns^2np) с очень малыми энергиями связи (см. к примеру [6,7]). Как отмечалось выше, в рамках ХФ дополнительный электрон вообще не связывается атомом с заполненными оболочками. В этом случае полный набор ХФ волновых функций образуется волновыми функциями основного состояния нейтрального атома и волновыми функциями сплошного спектра для дополнительного электрона с данным орбитальным квантовым числом l (определяемыми в поле этого нейтрального атома как в случае рассеяния электронов на атомах, глава 6). С помощью этих функций также рассчитываются матричные элементы $\langle v | \Sigma_E | v' \rangle$ во втором порядке теории возмущений и находятся новые собственные вектора и собственные значения матрицы (7.4). В случае, когда имеется связанное состояние ОИ, при диагонализации матрицы (7.4) получаем новое отрицательное значение энергии электрона, которое и определяет энергию сродства, и его волновую функцию.

Учет многоэлектронных эффектов – поляризационного взаимодействия – с помощью уравнения (7.2) позволил получить удовлетворительное согласие с экспериментальными энергиями сродства для атомов щелочноземельных элементов Ca^- , Sr^- , Ba^- [4,5]. Точность метода уравнения Дайсона определяется точностью вычисления поляризационного потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$. Так, расчет последнего во втором порядке теории возмущений по взаимодействию налетающего электрона с атомом (6.4) дает несколько завышенную величину притяжения, и как следствие, при подстановке в уравнение (7.2) получаются большие значения энергий связи по сравнению с экспериментальными. В частности, в рамках этого метода стабильный ОИ получается также у атома Yb [8], который, однако, экспериментально не обнаружен.

Указанный метод развивался и в других работах, в направлении уточнения потенциала $\Sigma_E(\vec{r}, \vec{r}')$ и учета релятивистских эффектов (см. к примеру [9]).

7.2 Фотоотрыв электронов из наружных оболочек

Многоэлектронные эффекты в ОИ часто более существенны, чем в нейтральных атомах, поскольку взаимодействие между внешними электронами проявляется относительно сильнее из-за более полного, чем в нейтральном атоме, экранирования кулоновского поля ядра. Поэтому уже все ранние расчеты сечения фотоотрыва электронов от ОИ в той или иной степени учитывали влияние поляризационного потенциала (см. ссылки в книге [1]). Основная качественная особенность фотоотрыва электронов от ОИ по сравнению с фотоионизацией нейтрального атома состоит в том, что в ОИ сечение на пороге ионизации равно нулю и возрастает с увеличением энергии фотона ω по закону Вигнера [10]

$$\sigma_{nl \rightarrow \varepsilon l'} \sim (\omega + E_{nl})'^{\frac{1}{2}} \quad (7.5)$$

где (E_{nl}, l) и (ε, l') суть энергия и орбитальный момент электрона в основном и конечном состояниях, соответственно. Эта особенность является следствием того, что при фотоотрыве от ОИ улетающий электрон движется в поле нейтрального атома в отличие от фотоионизации нейтрального атома, где фотоэлектрон движется в кулоновском поле остатка. Хотя зависимость (7.5), как оказалось, проявляется лишь очень близко от порога, этот закон очень важен с практической точки зрения, поскольку с его помощью можно точно определить на эксперименте значения электронного сродства. С ростом энергии фотона ω сечение фотоотрыва быстро достигает максимума и затем падает с дальнейшим увеличением энергии. Таким образом, за исключением узкой околопороговой области качественно поведение сечения фототрыва от ОИ становится подобным атомной: фотоионизации, поэтому те же многоэлектронные эффекты, которые были описаны в Главах 4 и 5, оказываются большими. Коллективная природа процесса фотоотрыва может только усиливаться за счет более сильной экранировки центрального поля ядра.

Расчеты сечений фотоотрыва и угловых распределений фотоэлектронов для ряда отрицательных ионов (Γ , Ag^- , Pd^- , He^- , C^- , B^- , Si^- , Na^- , Ge^- , Cr^- , Ca^- , Sr^- , Ba^- , см. обзоры [11–13]) показали, что многоэлектронные эффекты в наружных оболочках, учитываемые в ПСФО, играют качественно аналогичную роль, как и при фотоионизации нейтральных атомов, а количественно эти корреляции даже более значительны. Ниже приводятся примеры расчетов для некоторых ионов.

7.2.1. Отрицательные ионы с заполненными оболочками.

Результаты первых вычислений [14–17] показали, что многоэлектронные корреляции в ПСФО играют очень важную роль, качественно подобную той, которую они играют в нейтральных атомах. В фотоотрыве электронов от наружных многоэлектронных оболочек ОИ наиболее существенны внутриоболочечные корреляции, что наиболее ярко проявляется в ОИ элементов 7-ой группы.

Галогены образуют ОИ с заполненными наружными np^6 оболочками и имеют наибольшие энергии связи, варьирующиеся от 2.8 эВ для At^- до 3.62 эВ для Cl^- . Основное состояние этих ионов может быть получено в приближении ХФ, поскольку дополнительный электрон “садится” в оболочку, где уже имеются 5 электронов. Поэтому вычисление сечений фототрыва можно проводить по обычной схеме учета многоэлектронных корреляций как это делалось для атомов благородных газов в главе 4.

На рис.7.1 представлены результаты расчетов сечения фототрыва $5p^6$ электронов от ОИ йода. Видно, что результаты, полученные в ПСФО [14,15], существенно отличаются от сечений фотоотрыва, рассчитанных в рамках полуэмпирической модели [18] и в приближении ХФ в двух формах дипольного оператора, длины и скорости (4.3).

Так же как и в нейтральных атомах межоболочечное взаимодействие проявляется наиболее сильно, когда фотоотрыв электронов происходит из малоэлектронных оболочек, окруженных многоэлектронными оболочками с интенсивными дипольными переходами. Так, электроны $5s^2$ оболочки ОИ йода также полностью коллективизируются под воздействием электронов окружающих ее $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочек [14], как и $5s^2$ электроны атома Хе. На рис.7.2 показано парциальное сечение фотоотрыва $5s^2$ оболочки ОИ йода, полученное в рамках одночастичного приближения и с учетом влияния окружающих оболочек. Околопороговый максимум появляется благодаря воздействию $5p^6$ электронов, а широкий последующий максимум после минимума - воздействию $4d^{10}$ электронов. Учет статической перестройки, проведенный в рамках релятивистского ПСФО [19], уменьшает влияние наружных $5p^6$ электронов и величину порогового максимума в сечении. После минимума результаты двух вычислений практически совпадают. Однако отметим, что обобщенное приближение ПСФО, учитывающее эффекты статической перестройки, было разработано для учета релаксации остова при фотоионизации промежуточных и внутренних оболочек, и его применение к наружным оболочкам не является вполне

оправданным, поскольку этот метод существенно переоценивает роль релаксации остова.

Для атомов 1-ой группы ОИ образуются присоединением дополнительного электрона к ns оболочке. Для атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) энергии сродства меньше 1 эВ, при этом структура наружных оболочек имеет вид: $\dots(n-1)p^6ns^2$. ОИ элементов Cu, Ag, Au имеют электронную структуру: $\dots(n-1)d^{10}ns^2$ и энергии связи свыше 1 эВ. Различие в структуре, связанное с отсутствием и появлением d^{10} электронов, и энергии связи определяет различное влияние межоболочечного воздействия на наружные ns^2 электроны.

При фототрыве наружных ns^2 электронов от ОИ щелочных металлов помимо внутриоболочечных и межоболочечных корреляций весьма существенно проявляются поляризационные эффекты [20]. Вообще вычисления сечений фотоотрыва из наружных оболочек ОИ щелочных металлов проводились в рамках различных методов. Одним из наиболее точных является расчет, проведенный в рамках модели, объединяющей метод сильной связи и многоконфигурационное приближение ХФ [21]. Благодаря поляризационному взаимодействию вылетающего электрона с нейтральным остовом появляются резонансные особенности (особенности Базя-Вигнера, называемые *каспами* [ЛЛ]) в сечениях фотоотрыва на пороге открытия нового, дополнительного канала реакции.

На рис. 7.3 представлены результаты вычислений сечения фотоотрыва $3s^2$ электронов от ОИ натрия [15,20,21]. Как видно из рисунка, приближение ПСФО существенно меняет величину ХФ сечения, что свидетельствует о роли внутриоболочечных корреляций. Влияние более глубокой $2p^6$ оболочки в этой области менее существенно в силу ее отдаленности по энергии связи. Однако из сравнения кривых 3 и 4 на рис.7.3 можно судить о роли взаимодействия вылетающего электрона с нейтральным атомом. Поляризационные поправки, учитываемые по теории возмущений (учет диаграмм (6.4)), приводят к увеличению максимального значения сечения на пороге и обострению околопорогового резонанса. Более аккуратный учет поляризационного взаимодействия в рамках метода сильной связи [21] описывает «касп» в окрестности 2.5-2.7 эВ - резонансное поведение сечения фотоотрыва $3s$ электрона на пороге возбуждения второго $3s$ электрона в состояние $3p^2P$ Na.

Аналогичные многочастичные эффекты проявляются в процессах фотоотрыва от других ОИ щелочных металлов (см обзоры [11,12]). Фотоотрыв от наружных ns^2

оболочек ОИ Cu, Ag, Au изучен теоретически и экспериментально не столь подробно как в случае ОИ щелочных металлов. Вычисления сечения фотоотрыва $5s^2$ оболочки Ag^- в рамках ПСФО [15] дают мощный резонанс формы сразу за порогом ионизации. Для описания экспериментальных данных [22] по сечению фотоотрыва $4s$ электронов от Cu^- оказалось также необходимым учитывать поляризационные эффекты [23]. Однако, таких характерных особенностей, как каспы, для этих ОИ обнаружено не было.

7.2.2. Отрицательные ионы с одним электроном сверх заполненных оболочек.

После того как в 80-х годах был обнаружен целый ряд ОИ с одним электроном сверх заполненных оболочек, таких, как Pd^- ($4d^{10}5s^2S$) и Ca^- , Sr^- , Ba^- , Ra^- (с электронной структурой ns^2np^2P) [6,7] с очень малыми энергиями связи, были проведены вычисления сечений фотоотрыва наружных электронов от этих ОИ. Волновая функция дополнительного сверх заполненных оболочек электрона вычислялась в рамках метода уравнения Дайсона (7.2) [4,5]. Основное состояние этих ионов получалось добавлением волновой функции этого электрона к ХФ волновым функциям нейтрального атома. Волновые функции возбужденных состояний определялись в приближении ХФ в “замороженном” поле полученного ОИ. Затем учитывались многоэлектронные эффекты в приближении ПСФО (см. [11-13,17,24]).

На рис. 7.4 показано сечение фотоотрыва наружных $5s$ электронов от Pd^- . На пороге получаем типичный максимум – резонанс формы, обусловленный $5s \rightarrow \epsilon p$ переходом. Видно также, сечение $5s$ фотоотрыва подвержено сильному влиянию внутренней $4d^{10}$ оболочки, хотя вклад самой оболочки в сечение у порога фотоотрыва невелик [5].

Аналогичные поляризационные максимумы в сечении фотоотрыва, обусловленные резонансами в сечении упругого рассеяния фотоэлектрона в поле нейтрального атома, были предсказаны и в сечениях фотоотрыва наружных np электронов от ОИ щелочноземельных элементов [11,24]. На рис. 7.5 представлены результаты вычислений сечения фотоотрыва наружного $4p$ электрона Ca^- , полученные различными методами [24-26]. После обычного максимума на пороге в сечении имеется минимум, положение которого весьма чувствительно к учету многоэлектронных эффектов. Если волновые функции вылетающего электрона определять в приближении ХФ, то минимум сечения располагается при существенно больших энергиях фотона. Только учет поляризационного взаимодействия между

фотоэлектроном и атомным остатком приводит к более правильному его положению, наблюдаемому на эксперименте [27-29]. Последующий широкий резонанс обусловлен влиянием внутренних $4s$ электронов на сечение фотоотрыва $4p$.

Более сильные корреляционные эффекты должны проявляться в ОИ Sr^- и Ba^- , как показывают вычисления в рамках метода уравнения Дайсона [11,24].

7.2.3. Отрицательные ионы с открытыми np и nd оболочками.

Для отрицательных ионов с числом электронов более одного в незаполненных оболочках чрезвычайно важны интерференционные эффекты, обусловленные межоболочечным взаимодействием. В частности, эти эффекты связаны с переходами электронов из внутренних оболочек на вакантные места в открытой оболочке. Взаимодействие каналов реакции удобнее всего проводить в рамках ПСФО, однако поляризационные эффекты также во многом играют решающую роль в процессе фотоотрыва.

Используя описанную выше методику расчетов и применяя её к ОИ с наружной полузаполненной подоболочкой (см. раздел 4.4), были предсказаны резонансные особенности в отрицательных ионах с наружными ns^2np^3 подоболочками [15,16,30–32]: C^- , Si^- , Ge^- , Sn^- . Эти особенности связаны с возможностью переходов электронов внутренних ns^2 оболочек на вакантные места в незаполненной np^3 оболочке. В нейтральных атомах с той же структурой внешних оболочек $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^4$ переходы, обладающие большой силой осцилляторов, лежат в дискретном спектре возбуждений, и они также оказывают сильное влияние на сечение фотоионизации np^3 ([33] и раздел 4.4). В ОИ обычно не существует дипольных дискретных возбуждений, поэтому переходы происходят в сплошной спектр возбуждений $ns^2np^3 \rightarrow ns^1np^3\epsilon p$. Однако парциальное сечение перехода $ns \rightarrow \epsilon p$, полученного в приближении ХФ, имеет мощный резонанс сразу за порогом ns оболочки, что есть проявление возбуждения “квазидискретного” или автоотрывного уровня “ ns^1np^4 ”, т.е. уровня, реально лежащего в сплошном спектре. Сильное межоболочечное взаимодействие, полученное в рамках ПСФО между ns^2 и np^3 , приводит к интерференции между переходами из этих оболочек и соответствующей особенности в спектре фотоотрыва.

На рис.7.6. показано сечение фототрыва $3p^3$ электронов от ОИ Si^- . Вычисления проводились в рамках спин - поляризованного варианта ПСФО, описанного в разделе 4.4. Учет взаимодействия только в рамках $3p^3$ оболочки дает плавную зависимость

$$\begin{array}{c} \varepsilon' l \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} \varepsilon l \\ \rightarrow \end{array} = \begin{array}{c} \varepsilon' l \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} \varepsilon l \\ \rightarrow \end{array} + \begin{array}{c} \varepsilon' l \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} \varepsilon_n l \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} \varepsilon l \\ \rightarrow \end{array} + \begin{array}{c} \varepsilon' l \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} nl \\ \rightarrow \end{array} \textcircled{\Sigma} \begin{array}{c} \varepsilon l \\ \rightarrow \end{array} \quad (7.7)$$

Аналитически уравнение для фотоамплитуды (7.6) и уравнение (7.7) записываются в следующем виде [39,40]:

$$\langle \tilde{\varepsilon} | \hat{d} | \tilde{i} \rangle = \frac{1}{1 + i\pi \langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon \rangle} \left(\langle \varepsilon | \hat{d} | \tilde{i} \rangle + \nu p \sum \int \frac{\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon' \rangle \langle \varepsilon' | \hat{d} | \tilde{i} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon' \right) \quad (7.8)$$

$$\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon' \rangle = \langle \varepsilon | \Sigma_\varepsilon | \varepsilon' \rangle + \nu p \sum \int \frac{\langle \varepsilon | \tilde{\Sigma}_\varepsilon | \varepsilon_n \rangle \langle \varepsilon_n | \Sigma_\varepsilon | \varepsilon' \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_n} d\varepsilon_n \quad (7.9)$$

Здесь, как и ранее, \hat{d} - дипольный оператор в форме длины или скорости; интегрирование включает суммирование по возбужденным и занятым состояниям, символ νp означает главное значение интеграла. Подставляя эти амплитуды в уравнение (3.17) и решая его, мы одновременно учитываем поляризационные эффекты для электрона в начальном и конечном состояниях и корреляции ПСФО.

Разработка нового метода, описанного выше, была инициирована в связи с проблемами, возникшими при теоретической интерпретации особенностей процесса фотоотрыва от ОИ с открытыми оболочками. В рамках предложенного комбинированного метода были проведены вычисления сечений фотоотрыва ряда ОИ: $2p$ электронов в He^- [39], C^- [37] и B^- [38], объяснена природа наблюдаемых на опыте околопороговых резонансов в сечениях фотоотрыва $4s^2$ и $3d^5$ электронов от Sr^- [23,40,41] и $5p^3$ Sn^- [32,35].

В частности, с помощью комбинированного метода удалось объяснить экспериментальные данные [36], которые показали отсутствие резонанса в ионе C^- . Как выяснилось в результате вычислений [37], резонанс в сечении фотоотрыва в окрестности порога $2s$ оболочки C^- имеет другую природу, чем аналогичный резонанс в Si^- . Если в последнем случае (см рис.7.6) резонанс в форме окна прозрачности имеет чисто интерференционную природу, связанную с распадом $3s^1 3p^4$ автоотрывного состояния, то в C^- он скорее связан с прямым переходом $2s$ электрона в сплошной спектр $2s \rightarrow \varepsilon p$. Поэтому максимум в сечении появляется за порогом $2s$ оболочки, а экспериментальные данные были получены в области до порога.

Существенно сложнее получается сечение фототрыва от иона B^- [37]. B^- образуется за счет попадания дополнительного электрона в $2p$ оболочку, в которой уже занято одно электронное состояние, и, следовательно, экранировка притяжения к ядру электронным облаком малоэффективна. Благодаря этому основное состояние иона может быть построено также в спин-поляризованном приближении ХФ:

$$B^- \quad 1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow 2p\uparrow^2 \quad ({}^3P). \quad (7.10)$$

Фотоотрыв из наружной $2p\uparrow$ оболочки в εd континуум приводит к конечному состоянию системы, принадлежащему к одному из двух термов: 3P или 3D , в случае парциальной s -волны вылетающего электрона возможен лишь 3P терм. Дипольные фотопереходы из $2s$ подоболочки формируют вылетающие p -волны, причем нейтральный остов остается в возбужденном 4P или 2P состоянии, а терм системы может быть любым из трех: 3S , 3P , 3D . Резонансные переходы $2s$ -электрона в вакантное состояние в $2p$ подоболочке происходят с образованием следующих квазисвязанных состояний

$$\dots 2s\uparrow 2s\downarrow 2p^2\uparrow ({}^3P) + \omega \rightarrow \begin{cases} \dots 2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow ({}^3P, {}^3D) \\ \dots 2s\downarrow 2p^3\uparrow ({}^3S) \end{cases} \quad (7.11)$$

Последний канал согласно расчетам открывается при энергии фотона 7.42 эВ и не может интерферировать с фотопереходами из $2p\uparrow$ подоболочки. Вкладом 3S парциального сечения можно пренебречь, так как в окрестности резонансного дискретного перехода $\dots 2s\uparrow 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) \rightarrow \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^3 ({}^3S)$ он очень мал. Таким образом, необходимо рассмотреть следующие каналы фотоотрыва из двух наружных подоболочек:

I. Переходы без изменения симметрии системы ${}^3P \rightarrow {}^3P^0$

$$\begin{aligned} \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon s\uparrow ({}^3P^0) \\ \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon d\uparrow ({}^3P^0) \\ \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow^2 ({}^4P) + \varepsilon p\downarrow ({}^3P^0) \end{aligned} \quad (7.12)$$

II. Переходы с изменением симметрии системы ${}^3P \rightarrow {}^3D^0$

$$\begin{aligned} \dots 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow ({}^2P^0) + \varepsilon d\uparrow ({}^3D^0) \\ \dots 2s\downarrow 2p\uparrow^2 ({}^3P) + \omega &\rightarrow \dots 2p\uparrow^2 ({}^4P) + \varepsilon p\downarrow ({}^3D^0) \end{aligned} \quad (7.13)$$

Внутри каждой группы переходов возможно взаимодействие между континуумами. Спин-поляризованные ХФ волновые функции, описывающие возбужденные состояния, вычислялись с учетом значения полного углового момента

системы. В результате, дипольные и кулоновские (прямые и обменные) матричные элементы определяются через зависящие от терма волновые функции и содержат, тем самым, зависящую от терма угловую часть. Эти функции и матричные элементы использовались при применении комбинированного метода. Влияние поляризации на фотоэлектрон учтено для всех каналов фотоотрыва, кроме $2s\downarrow \rightarrow \varepsilon p\downarrow (^3P^o)$. Диаграммы (6.4), представляющие собственно-энергетическую часть Σ , описывают монопольные, дипольные, квадрупольные возбуждения двух наружных оболочек “замороженного” остова. Помимо поляризационного взаимодействия в рамках этого метода учитывалась также динамическая релаксация для переходов (7.12) и статическая релаксация для более слабого (3P) канала (7.13). Отличительная особенность процесса фотоотрыва от B^- - сильное взаимодействие между $2p\uparrow \rightarrow \varepsilon d\uparrow (^3D)$ континуумом и “... $2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow$ ” квазидискретном резонансом.

Результаты этих сложных расчетов представлены на рис. 7.7 вместе с экспериментальными данными [42,43] и расчетами в рамках R- матрицы [44]. Спектр B^- фотопоглощения обнаруживает ярко выраженную интерференционную структуру, определяемую многочастичными корреляциями двух наружных оболочек. Доминирующим является взаимодействие с “... $2s\uparrow 2p^2\uparrow 2p\downarrow$ ” (3D) резонансом, для адекватного описания которого требуется введения всех названных коллективных поправок. Рассчитанный резонансный профиль ($\omega_{\text{рез}} = 4.35 \pm 0.07$ эВ, $\Gamma = 0.82$ эВ) хорошо согласуется с экспериментом [43].

В рамках того же метода были проведены вычисления фотоотрыва наружных электронов от Cr^- , где также продемонстрировано большое влияние поляризационного взаимодействия. В рамках спин-поляризованного приближения электронная структура Cr^- может быть записана следующим образом:

$$1s\uparrow 1s\downarrow 2s\uparrow 2s\downarrow 2p^3\uparrow 2p^3\downarrow 3s\uparrow 3s\downarrow 3p^3\uparrow 3p^3\downarrow 3d^5\uparrow 4s\uparrow 4s\downarrow (^6S) \quad (7.14)$$

Присоединение дополнительного $4s$ электрона к нейтральному атому на дополнительный уровень с проекцией спина «вниз» происходит только за счет поляризационного взаимодействия с остовом. Поэтому основное состояние ОИ хрома не может быть получено в рамках ХФ, необходимо энергию и волновую функцию $4s\downarrow$ электрона находить с учётом поляризационного потенциала. Это может быть сделано либо при включении модельного потенциала, как это было сделано в работе [23], либо в рамках метода уравнения Дайсона [40].

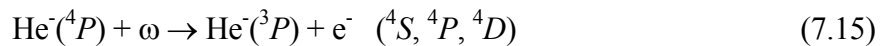
Поляризационный потенциал Σ атома Cr, действующий на $\epsilon s\downarrow$ и $\epsilon p\downarrow$ электроны, был вычислен с учетом возбуждения $4s\uparrow$ и $3d\uparrow$ атомных электронов с переданными моментами $\Delta l = 0, 1, 2, 3, 4$. Показано, что возбуждения $4s\uparrow$ электрона играют основную роль в связывании дополнительного $s\downarrow$ электрона к нейтральному Cr, и его влияния уже достаточно для образования ОИ. Однако включение влияния $3d\uparrow$ электронов весьма существенно, поскольку оно увеличивает в два раза энергию связи $4s\downarrow$ электрона и позволяет получить неплохое согласие с экспериментом [40].

Результаты вычислений сечения фотоотрыва $4s\downarrow$ электрона представлены на рис. 7.8. Приведены результаты расчетов с различными волновыми функциями вылетающего электрона $\epsilon p\downarrow$: кривая 1 - волновые функции ХФ (без поляризации), кривая 4 – учет поляризационного потенциала, созданного только $4s\uparrow$ электронами, кривые 2 и 3 - учет поляризационного потенциала, созданного $4s\uparrow$ и $3d\uparrow$ электронами. Видно, что при всех вычислениях сечение имеет типичный максимум сразу за $4s\downarrow$ порогом, который ассоциируется с образованием квазисвязанного “ $4p$ ” резонансного состояния в сплошном $\epsilon p\downarrow$ спектре. Заметим, что сечения фотоотрыва $4s\downarrow$ электрона слабо зависят от волновой функции $4s\downarrow$ электрона, но более чувствительны к его энергии и к волновой функции вылетающего $\epsilon p\downarrow$ электрона. Влияние поляризационного потенциала сдвигает “ $4p\downarrow$ ” резонанс ближе к порогу и существенно увеличивает его значение в максимуме (с 88 Мб до 213 Мб). Сравнение кривых 2 (или 3) и 4 на рис. 7.8 показывает, что даже слабый вклад $3d$ возбуждений в собственно-энергетическую часть реализуется в достаточно сильные изменения в сечении.

Большой интерес с теоретической и экспериментальной точек зрения представляет ОИ гелия с необычной структурой $1s^2 2s 2p$ (3P). Это состояние иона He^- метастабильно, однако достаточно долгоживущее (время жизни порядка 10^{-5} с), что позволяет экспериментально получить сечение фотоотрыва. В окрестности порога ионизации $2s$ электрона в 80-х годах был обнаружен мощный максимум в сечении (см. например [45]). Его появление объяснено существованием квазисвязанного $1s 2p^2$ (4P) состояния He^- , которое лежит выше своего родительского He (2^3P) состояния, т.е. классифицируется как резонанс формы. Как было показано в серии наших расчетов с помощью уравнения Дайсона [3, 5, 39], этот резонанс возникает при учете поляризационного взаимодействия фотоэлектрона с электронами возбужденного атома гелия.

Методы теории многих тел впервые были применены к проблеме He^- в работе [3], где в рамках метода уравнения Дайсона было получено значение сродства к электрону He (2^3S) 0.084 эВ и вычислены сечения $2p$ фотоотрыва до энергии фотона 4 эВ с ХФ волновыми функциями конечных состояний. Далее в работе [39] были уточнены волновые функции начального $2p$ и конечных ϵd , ϵs состояний посредством учета дополнительных (октупольных) возбуждений при решении уравнения Дайсона для наружного электрона и влияния поляризации на фотоэлектрон, а также рассчитаны сечения $2s$ -фотоотрыва в рамках комбинированного метода “ПСФО+ уравнение Дайсона”. Все спины электронов в конфигурациях $\text{He } 1s2s$ (3S) и $\text{He}^- 1s2s2p$ (4P) сонаправлены. Поскольку кулоновское взаимодействие не меняет спин частиц, то в пренебрежении спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействиями задачи, связанные с ионом He^- (4P), могут рассматриваться в подпространстве состояний системы, в которых проекции всех спинов на выбранное направление одинаковы. Таким образом, при реализации спин-поляризованного подхода электронная конфигурация $1s2s$ является невырожденным основным состоянием с замкнутыми спин-поляризованными оболочками.

В общем случае при вычислении сечения фотоотрыва из $2s$ оболочки He^- получаем следующие 3 канала реакции, отличающиеся термом в конечном состоянии:



Сечения фотоотрыва в каналы 4S и 4D очень малы, на два порядка меньше максимальной величины сечения фотоотрыва в резонансный 4P канал. Их вклад немного увеличивается при учете взаимодействия между $2p \rightarrow \epsilon s$ и $2s \rightarrow \epsilon p$ (4S), и между $2p \rightarrow \epsilon d$ и $2s \rightarrow \epsilon p$ (4D) каналами в рамках ПСФО, однако соответствующие вклады в полное сечение остаются пренебрежимо малыми. Резонансный характер $2s \rightarrow \epsilon p$ (4P) фотоотрыва проявляется уже в приближении ХФ, однако без учета поляризационных эффектов резонансный пик слишком удален от порога и в максимуме достигает лишь величины порядка 10^{-15} см^2 .

На рис. 7.9 представлены результаты расчетов с ХФ волновой функцией для вылетающего электрона и в рамках комбинированного приближения. Из сравнения этих двух расчетов видно, насколько велика роль динамического поляризационного взаимодействия. Именно за счет действия динамического поляризационного потенциала на ϵp фотоэлектрон получаем узкий резонанс на пороге с правильной локализацией при энергии фотона $\omega = \omega_{\text{рез}} = 1.233 \text{ эВ}$ (экспериментально определенное положение

резонанса $\omega_{\text{эсп}} = 1.23295 \pm 0.00007 \text{ эВ}$) и максимальным значением сечения $3.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. На рис. 7.9 приведены также экспериментальные данные [45].

7.3 Фотоотрыв из внутренних оболочек.

До последнего времени практически не было вычислений процесса фотоотрыва из внутренних оболочек ОИ, хотя многоэлектронные эффекты не становятся менее важными для них. По-прежнему остаются существенными интерференционные (межканальные) взаимодействия, усиливается влияние процессов релаксации и процессов отрыва электронов с одновременным возбуждением наружных электронов. Влияние этих процессов на фотоотрыв из ОИ становится более существенным, чем в нейтральных атомах.

7.3.1. Фотоотрыв из промежуточных nd оболочек.

До конца 90-х нами было проведено несколько вычислений сечений фотоотрыва от промежуточных многоэлектронных $3d$ и $4d$ оболочек [14,15,41,46,47]. Экспериментальных данных для них практически не существует, можно только сравниться с результатами других вычислений [19,48].

На рис. 7.10 представлены результаты вычислений сечений фотоотрыва из $4d^{10}$ оболочки ОИ йода. Сравнение сечения в ОИ йода с сечением фотоионизации $4d$ электронов в атомарном Хе обнаруживает большое сходство в поведении парциальных $4d \rightarrow \epsilon f$, $4d \rightarrow \epsilon p$ и полных сечений за исключением узкой пороговой области. Как видно из рисунка внутриоболочечные корреляции также велики как ранее было получено в ксеноне. Проведенные вычисления в рамках релятивистского ПСФО - РПСФ [48] показали, что релятивистские эффекты невелики, однако учет статической перестройки [19] изменил величину сечения весьма значительно (кривая 5). Экспериментальные данные получены для молекулярного ОИ йода [49], поэтому носят скорее всего оценочный характер.

Сильное влияние релаксационных эффектов обнаружено при изучении фотоотрыва из глубокой $3d$ оболочки Ge^- [46]. Вычисления проводились в рамках спин – поляризованного метода ПСФО, описанного в разделе 4.4. При этом за счет взаимодействия наружной полузаполненной $4p^3 \uparrow$ оболочки $3d$ оболочка расщепляется на две дополнительные подоболочки $3d^5 \uparrow 3d^5 \downarrow$, сечение фотоотрыва которых можно исследовать отдельно. Парциальные сечения $3d \uparrow \rightarrow \epsilon f \uparrow$ и $3d \downarrow \rightarrow \epsilon f \downarrow$ ведут себя

одинаковым образом с ростом энергии фотона и дают основной вклад в полное сечение при энергиях выше 50 эВ. Касаясь переходов с уменьшением момента $3d\uparrow\downarrow \rightarrow \epsilon p\uparrow\downarrow$, можно было ожидать околорогового максимума для $3d\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ парциального сечения, поскольку совершается переход на вакантные места в незаполненной $4p^3$ оболочке, аналогично тому, как это происходит при переходах из s оболочки: $4s\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ резонанс формы в Ge^- и $3s\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ в Si^- [16].

Однако вычисления в ПСФО выявили острый околороговый резонанс для $3d\uparrow \rightarrow \epsilon p\uparrow$ перехода, и в то же время показали отсутствие реального вклада от $3d\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ перехода (рис. 7.11). Из анализа поведения фаз рассеяния $\epsilon p\uparrow$ и $\epsilon p\downarrow$ парциальных волн при малых энергиях выяснилось, что в приближении спин-поляризованного ХФ в возбуждениях, связанных с $3d\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ переходом, имеется связанное состояние (дискретный уровень $4p\downarrow$), а для перехода со спином \uparrow - квазисвязанное состояние (" $5p\uparrow$ ") сразу за порогом $3d\uparrow$. При этом ожидаемый резонанс формы передвинулся в дискретный спектр возбуждений. Таким образом, стало очевидным, что спин-поляризованное приближение ХФ в замороженном остове переоценивает силу притяжения, действующую на вылетающий электрон со стороны остова, и для более адекватного описания необходимо учитывать эффекты перестройки или экранирования.

Учет статической перестройки привел к резким изменениям в поведении фаз рассеяния и парциальных сечений. Так, фаза $\epsilon p\uparrow$ волны, определенная в поле полностью перестроенного нейтрального атома с дыркой в $3d\uparrow$ оболочке, ведет себя очень гладко с энергией, а соответствующая фаза $\epsilon p\downarrow$ волны имеет резонанс у порога. Это означает, в новом поле дискретное возбуждение $3d\downarrow \rightarrow$ " $4p\downarrow$ " смещается в континуум и проявляется как квазидискретный резонанс. В результате парциальное сечение $3d\downarrow \rightarrow \epsilon p\downarrow$ перехода в рамках обобщенного ПСФО имеет заметный резонанс на пороге $3d\downarrow$ уровня [46], в то время как острый резонанс в $3d\uparrow \rightarrow \epsilon p\uparrow$ сечении исчезает (рис. 7.11).

Аналогичные результаты были получены для сечения фотоотрыва $4d$ электронов от ОИ сурьмы Sn^- [47].

Во внутренних оболочках помимо процессов перестройки большую роль играют интерференционные явления. Целью проведенных вычислений сечения фотоотрыва $3d$ и $3p$ электронов в ионе Sr^- [41] было изучение особенностей, связанных с

возможностью переходов $3p$ электронов на вакантные места в $3d^5$ оболочке. Для нейтральных атомов и положительных ионов с открытой $3d$ оболочкой подобные переходы ответственны за гигантские автоионизационные резонансы в спектре фотопоглощения. В этих вычислениях мы также стартуем со спин-поляризованного приближения ХФ (7.14) для учета корреляций в ПСФО, динамической перестройки с помощью уравнения Дайсона и релаксационных процессов. Вычисления обнаружили резонансное поведение сечения в окрестности порога $3p^6 \text{ Sr}^-$, связанное с возбуждением квазисвязанного состояния " $3p^5 3d^6 4s^2$ " и его распадом в сплошной спектр возбуждений из $3p$, $3d$ и $4s$ оболочек. Иначе говоря, мы получаем резонанс формы в парциальном $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ сечении (см рис. 7.12).

Резонансный переход $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ влияет на парциальные сечения в других каналах. Наибольшее влияние межоболочечное интерференционное взаимодействие этот переход на парциальное $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ сечения и угловое распределение $3d$ фотоэлектронов, где появляется «окно»-подобный резонанс. Полное сечение фотоотрыва, полученное суммированием всех парциальных сечений, также представлено на рис. 7.12. При энергиях фотонов свыше $\sim 5 \text{ эВ}$ наибольший вклад в сечение вносит $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ переход. В окрестности порога $3p\downarrow$ уровня широкая резонансная структура с минимумом и максимумом образуется вкладом интерференционной, типа профиля Фано, структурой в $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ парциальном сечении и вкладом $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ канала фотоотрыва.

7.3.2. Фотоотрыв из глубоких $1s$ оболочек.

Заметный интерес представляет вычисление сечений фототрыва внутренних $1s$ электронов, в частности от ОИ Li^- и C^- . Ранее в рамках приближения R-матрицы [50] было предсказано существование мощных резонансов как на пороге $1s$ оболочки ($\sim 40 \text{ Мб}$), так и ряда резонансов выше порога $1s$. Из числа последних наиболее сильный резонанс в сечении, достигающий $\sim 20 \text{ Мб}$, связывался с процессом фотоотрыва $1s$ электрона с одновременным возбуждением наружного $2s$ электрона в $2p$ состояние нейтрального лития. Поскольку резонансное поведение сечения фототрыва доминировало над фоновым, в работах [50,51] была выдвинута идея, что физические процессы во внутренних оболочках отрицательных ионов существенно отличаются от аналогичных процессов в нейтральных атомах. Последующие за этими работами экспериментальные измерения сечения как в абсолютных [52], так и относительных

единицах [51] также обнаружили ряд резонансов за порогом $1s$ оболочки, однако их величины оказались существенно меньшими по сравнению с предсказываемыми в работе [50]. Более того, эксперимент показал отсутствие резонанса на пороге $1s$ оболочки.

Мы также провели вычисления сечения фотоотрыва $1s$ электронов от отрицательного иона лития в окрестности порога ионизации в рамках теории многих тел и, в частности, рассмотрели процесс $1s$ ионизации с возбуждением наружного $2s$ электрона в ближайшее возбужденное $2p$ состояние нейтрального Li [53]. Основное состояние ОИ Li^- определялось вначале как обычно в рамках приближения ХФ. Для того чтобы подправить ХФ энергии связи и соответствующие волновые функции, для внутренних $1s$ и $2s$ электронов решалось уравнение (7.2), при этом учитывались монопольные, дипольные, квадрупольные и октупольные члены. Новые значения энергии для основного состояния оказались существенно ближе к экспериментальным значениям: $E_{D1s} = -57.5 \text{ эВ}$ и $E_{D2s} = -0.59 \text{ эВ}$.

Результаты расчетов сечения $1s$ фотоотрыва в рамках ПСФО показывают обычное поведение сечения фотоионизации на пороге внутренней оболочки: небольшой максимум на пороге ионизации $1s$ и дальнейшее плавное падение сечения с ростом энергии кванта. Причем большой разницы, за исключением ожидаемого сдвига по энергии, в поведении сечения не наблюдается при использовании чисто ХФ базиса (ПСФО) и Дайсоновских орбиталей для основного состояния отрицательного иона (ПСФО + уравнение Дайсона).

Для рассмотрения процесса фотоотрыва с возбуждением $2s \rightarrow 2p$ учитывались следующие диаграммы теории возмущений:

$$(7.16)$$

Первые две амплитуды описывают процесс ионизации, при котором фотоэлектрон выбивает (возбуждает) второй электрон, другие две – процесс “встряски”.

Вычисление амплитуд (7.16) проводилось с использованием Дайсоновских волновых функций для дырочных $1s$ и $2s$ состояний, и с различным выбором волновых функций возбужденных состояний. С помощью выбора волновых функций эффективно учитывались корреляции высших порядков. Так, волновая функция возбужденного электрона в состоянии $2p$ не может быть получена в рамках приближения ХФ в замороженном остова Li^- . Поэтому $2p$ функция выбиралась из возбужденного состояния $1s2s2p$ нейтрального Li , вычисленного в самосогласованном приближении ХФ.

Волновые функции вылетающего ϵp электрона в промежуточном состоянии амплитуд (7.16) были вычислены в рамках ХФ в двух случаях: (а) в поле замороженного остова основного состояния Li^- с дыркой в $1s$ -оболочке (в поле Дайсоновского остова $1s2s^2$) и (б) в поле полностью перестроенного $1s2s^2$ остова. В последнем случае вначале вычислялось самосогласованно в рамках ХФ возбужденное состояние $1s2s^2$, а затем в его поле находились ϵp функции.

Волновые функции конечных ϵs , ϵd состояний также определялись двумя способами. В первом случае ϵs , ϵd функции были получены в поле Дайсоновского замороженного остова с дыркой в $1s$ оболочке. Другой подход заключался в рассмотрении этих волновых функций как волновых функций внешнего электрона, движущегося в поле конечного состояния $1s2s2p$ – полностью перестроенного остова.

Полное сечение фотоотрыва представляет собой сумму двух парциальных сечений: сечения обычного процесса фотоотрыва с образованием дырки в $1s$ оболочке (ПСФО + уравнение Дайсона) и сечения процесса фотоотрыва с возбуждением, описываемого фотоамплитудами (7.16). Результаты вычислений полных сечений фотоотрыва $1s$ электронов с различными волновыми функциями ϵs , ϵp , ϵd электронов в амплитудах (7.16) представлены на рис. 7.13.

Отметим два основных момента. (1). На пороге вычисленное в работе сечение не имеет мощного максимума, предсказанного в [50], и хорошо согласуется с экспериментальными данными [51,52]. (2). Все вычисления демонстрируют резонансное поведение сечения при энергиях фотона, соответствующих открытию канала $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s 2s 2p \epsilon l$. Полученные нами сечения имеют в максимуме существенно меньшее сечение, чем предсказано в работах [50,51], и численно лучше согласуются с экспериментом. Наилучшее согласие достигается при использовании волновых функций, полученных в рамках Дайсоновского замороженного остова. Однако отметим, что эксперимент дает более острое и симметричное резонансное поведение сечения в окрестности возбуждения $2p$ состояния, в то время как расчет дает результат ближе к обычной пороговой ступеньке в сечении. Очевидно, что для улучшения согласия с экспериментом необходимо выйти за рамки первого порядка теории возмущений и учесть влияние динамической поляризации остова на вылетающие фотоэлектроны, как это было сделано для основного состояния.

В противоположность фотоотрыву $1s$ электронов от ОИ Li^- в сечении фототрыва $1s$ электронов от ОИ C^- на пороге ионизации экспериментально обнаружен острый максимум [55]. Вычисления в рамках метода R- матрицы также подтвердили наличие этого окологорогового резонанса. Наши вычисления [55] с учетом эффектов перестройки и поляризационного взаимодействия вылетающего электрона с остовом также привели к появлению этого резонанса в C^- . На рис. 7.14 приведены результаты расчета и экспериментальные данные, нормированные на вычисленное сечение в максимуме.

В отличие от предыдущих вычислений расчеты сечений окологорогового фотоотрыва от внутренних оболочек проводилась в упрощенном методе учета поляризационных эффектов. С помощью уравнения Дайсона (7.9) вычислялась поправка к фазе рассеянного фотоэлектрона за счет поляризации остова. Эта поправка добавлялась к ХФ фазе вылетающего из глубокой оболочки электрона и определялось

поведение полной фазы в окрестности порога фототрыва. Затем решались уравнения ХФ для вылетающего электрона с учетом статической перестройки и с добавленным полуэмпирическим поляризационным потенциалом. Параметры последнего подбирались таким образом, чтобы фаза рассеяния в полученных функциях воспроизводила околопороговое поведение вычисленной *ab initio* фазы: “ХФ + поправка Дайсона”. Полученные таким путем волновые функции вылетающего электрона, учитывающие одновременно эффекты перестройки и поляризационное взаимодействие электрона и кора, использовались в уравнениях ПСФО для получения амплитуд фототрыва.

Этот метод оказался достаточно эффективным для описания сечений фототрыва от внутренних оболочек. Полученное в его рамках сечение фототрыва $1s$ электронов от ОИ Li^- по-прежнему не имеет максимума на пороге и хорошо описывает экспериментальные данные. Однако в сечении фототрыва $1s$ электронов от ОИ C^- был получен острый максимум, соответствующий экспериментальным данным (рис. 7.14) и теоретическим результатам, полученным в приближении R- матрицы [54]. Отличие состоит только в том, что наше сечение имеет пиковое значение на 2 Мбарна ниже, чем сечение в приближении R- матрицы.

Возникает естественный вопрос: почему для ОИ лития не наблюдается максимум на пороге $1s$ оболочки, а для ОИ C^- - имеется максимум в сечении? Анализ роли поляризационного взаимодействия между фотоэлектроном и нейтральным остовом показывает, что именно оно ответственно за формирование околопороговых резонансов. В ОИ с открытой наружной оболочкой (в разобранных случаях C^- , Si^- , Sn^- открытая *np* оболочка) поляризационное взаимодействие существенно больше, чем в процессах фотоотрыва от ионов с замкнутой оболочкой. Это главная причина того, что максимум на пороге появляется в ОИ с открытой оболочкой, а в ОИ с замкнутой наружной оболочкой (Li^-) околопороговый резонанс, как правило, не проявляется. Вычисления фототрыва глубокой $2s$ оболочки в Si^- подтверждают этот вывод – на пороге сечение фотоотрыва имеет максимум [56].

Отметим также, что в целом многоэлектронные эффекты во внутренних оболочках отрицательных ионов проявляются сильнее, чем в нейтральных атомах.

Литература к гл. 7.

1. *Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
2. *Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В.* 1987. Препринт ФТИ им А.Ф.Иоффе №1096, Л.: ЛИЯФ, 1987. 22 с.
3. *Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. L419-L425.
4. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Письма в ЖТФ. 1989. V. 15. P. 32-36.
5. *Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю.* Изв. ВУЗов. Физика 1990. T. 33. C. 86-96.
6. *Pegg D. G., Thompson I. S., Compton R. N., Alton G. D.* Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2267-2270.
7. *Andersen T., Andersen H. H., Balling P., Kristensen P., Petrunin V. V.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 3317-3332. *Andersen T.* Physics Reports. 2004. V. 394. P. 157-313.
8. *Gribakina A. A., Gribakin G. F., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1992. V. 168, N 4. P. 280-284.
9. *Dzuba V. A., Gribakin G. F.* Phys. Rev. A. 1994. V. 49. P. 2483-2492.
10. *Wigner E. P.* Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1002-1011.
11. Correlations in clusters and related systems. Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V. K.* Singapore: World Scientific, 1996. P. 73-91.
12. *Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32, N 12. P. R67-R101.
13. *Ivanov V. K.* Radiation Physics and Chemistry. 2004. V. 70, P. 345-370.
14. *Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. V. 50. P. 1274-1278.
15. *Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Chernysheva L. V.* J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 385-391.
16. *Gribakin G. F., Gribakina A. A., Gultsev B. V., Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. 1757-1772.
17. Proceedings of the 10th VUV Conference (Invited lectures, 1992). Eds. F.J. Wuilleumier et al. / *Ivanov V. K.* Paris: World Scientific, 1993. P.178-187.
18. *Robinson E. J. and Geltman S.* Phys. Rev. 1968. V. 153. P. 4-8.
19. *Radojevic V., Kelly H. P.* Phys. Rev. A. 1992. V. 46. P. 662-665.

20. The physics of electronic and atomic collisions. XXI International Conference. Sendai, Japan Eds. Yu. Itikawa, K.Okuno, H.Tanaka, A.Yagishita, M.Matsuzawa. / *Ivanov V. K.* Melville, N.-Y.: American Institute of Physics, 1999. P.87-101.
21. *Moore D. L., Norcross D. W.* Phys. Rev. A. 1974. V. 10. P. 1646-1657.
22. *Balling P., Brink C., Andersen T., Haugen H. K. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. L565-L569.
23. *Иванов В. К., Ипатов А. Н., Круковская Л. П.* Опт. Спектр. 1997. V. 83, N 5. P. 726-732.
24. *Gribakin G. F., Gultsev B. V., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 4505-4519.
25. *Froese Fischer C., Hansen J. E.* Phys. Rev. A. 1991. V. 44, N 3. P. 1559-1564.
26. *Yuan J., Fritzsche L.* Phys. Rev. A. 1997. V. 55, N. 2. P. 1020-1027.
27. *Heinicke E., Kaiser H. J., Rackwitz, Feldmann D.* Phys. Lett. A. 1974. V. 50. P. 265-268.
28. *Lee D. H., Poston M. B., Pegg D. J., Hanstorp D., Berzinsh U.* Phys. Rev. A 1999. V. 60, N 1. P. 715–718.
29. *Walter C. W., Peterson J. R.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68, N 15. P. 2281-2284.
30. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
31. Proceedings of Fifth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2001, 12-17 June 2001, St. Petersburg, Russia). Ed. A. Melker./ *Ivanov V.K., Kashenock G. Yu., Lapkin C. V.* St. Petersburg, 2002. V. 4627, P.43-48.
32. *Иванов В. К., Кащенко Г. Ю., Лапкин К. В.* Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2001. Т.4, № 26. С.103-111.
33. *Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Опт. Спектр. 1990. Т. 69, № 2. С. 289-294.
34. *Balling P., Kristensen P., Stapelfeldt H., Andersen T., Haugen H. K. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26, P. 3531-3539.
35. Proceedings of Third International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering”. Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2000. V. 4064, P. 97-104.
36. *Haefliger G., Hanstorp D., Kiyan I. Yu., Ljungblad U., Andersen H. H., Andersen T. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V.29, N 14. P. 3017–3022.
37. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1998. V. 245. P. 110-116.

38. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30, N 167. P. 4235-4253.
39. *Ivanov V. K., Kashenock G. Y., Gribakin G. F., Gribakina A. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 2669-2687.
40. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. L313- L319.
41. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 239-247.
42. *Lee D. H., Tang C. Y., Thompson J. S., Brandon W. D., Ljungblad U., Hanstorp D., Pegg D. J., Dellwo J., Alton G. D.* Phys. Rev A. 1995. V. 51. P. 4284-4296.
43. *Kristensen P., Andersen H. H., Balling P., Steele L. D., Andersen T.* Phys. Rev. A. 1995. V. 52. P. 2847-2851.
44. *Ramsbottom C. A., Bell K. L.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. 4501-4508.
45. *Walter C. W., Seifert J. A., Petersen J. R.* Phys. Rev. A. 1994. V. 50. P. 2257-2262.
46. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
47. Proceedings of Forth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2000). Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2001. V. 4348. P. 92-97.
48. *Radojevic V., Kelly H. P., Johnson W. R.* Phys. Rev. A. 1987. V. 35, N 5. P. 2117-2121.
49. *Lindle D. W., Kobrin P.H., Truesdale C. M., Ferret T. A., Heimann P. A., Kerkhoff H. G., Becker U., Shirley D. A.* Phys. Rev. A. 1984. V. 30, N 1. P. 239-244.
50. *Zhou H.-L., Manson S. T., VoKy L., Feautrier N., Hibbert A.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N 2, P. 023001-1/4.
51. *Berrah N., Bozek J. D., Wills A. A., Turri G., Zhou H.-L., Manson S. T., Akerman G., Rude B., Gibson N. D., Walter C. W., VoKy L., Hibbert A., Ferguson S. M.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N. 25. P. 253002-1/4.
52. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Kristensen B., Andersen T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34, N 10. P. L353-L357.
53. *Иванов В. К., Лапкин К. В., Кулов М. А.* Письма в ЖТФ, 2003. V. 29, N 15. P. 9-16.
54. *Gibson N. D., Walter C. W., Zatsarinny O., Gorczyca T. W., Akerman G. D., Bozek J. D., Martins M., McLaughlin B. M., Berrah N.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67, P. 030703 (R) – 1/4.

55. Proceedings of Seventh International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2003, 9-15 June 2003, St.Petersburg, Russia). Ed. A.I. Melker / *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* 2004. V. 5400. P. 42-46.
56. *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* Proc. SPAS. 2004. V. 8. P. 19-20.

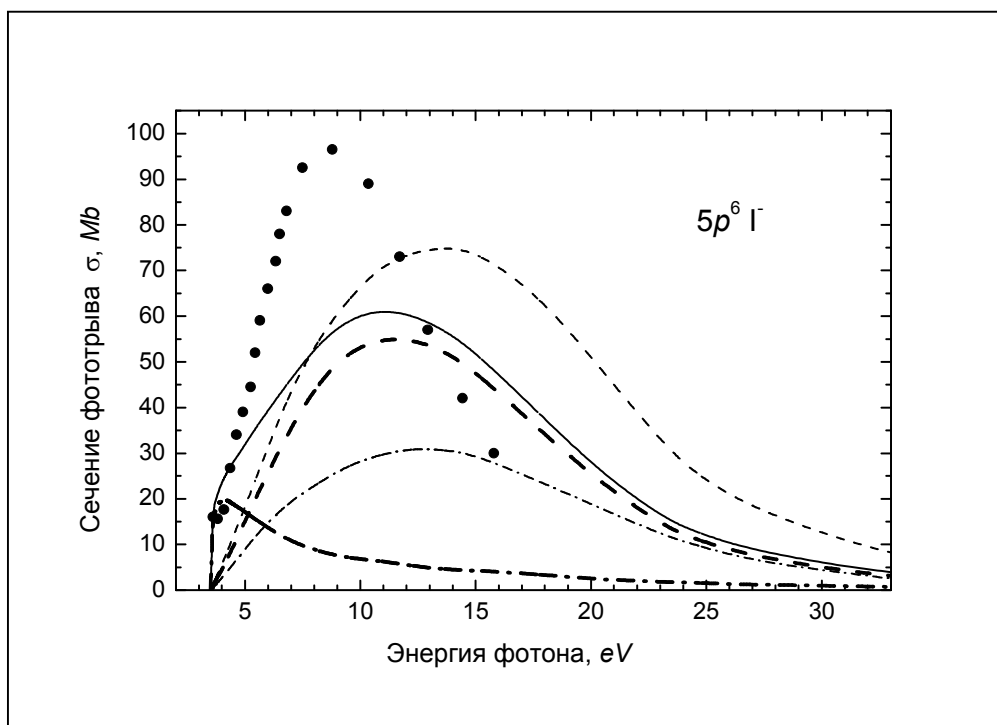


Рис. 7.1.

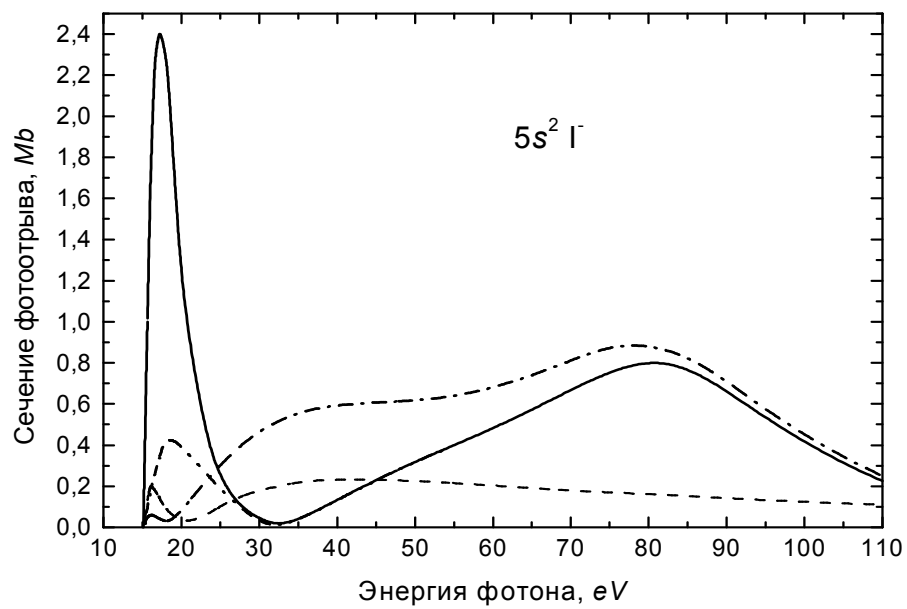


Рис. 7.2.

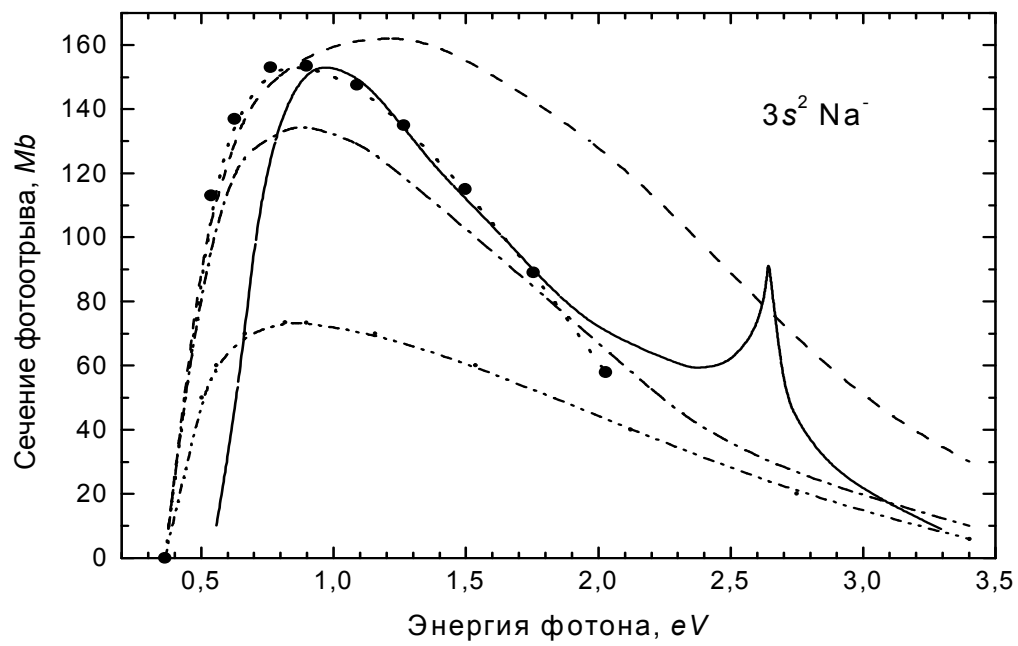


Рис. 7.3.

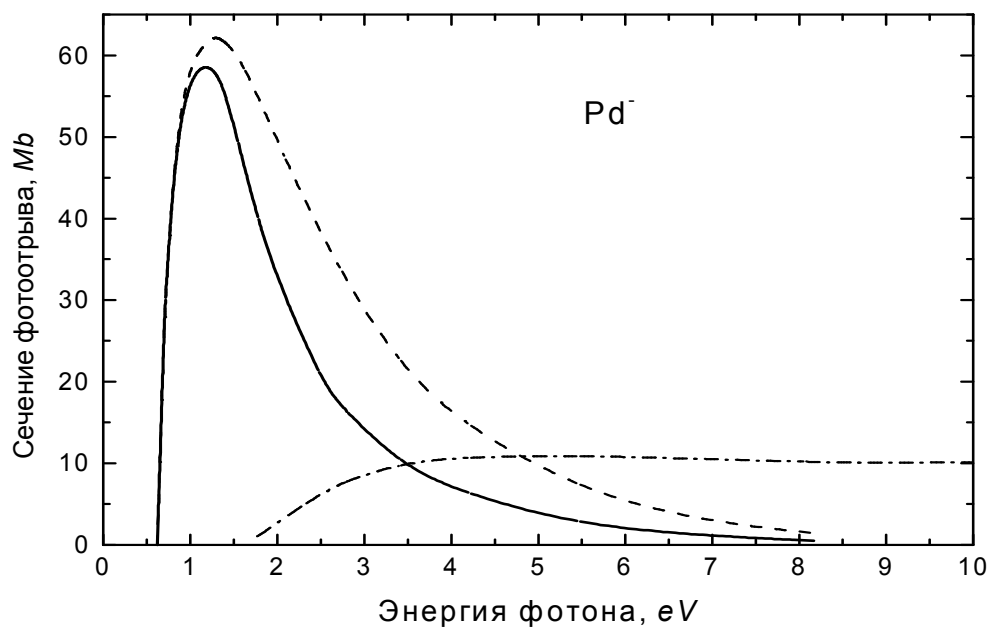


Рис. 7.4.

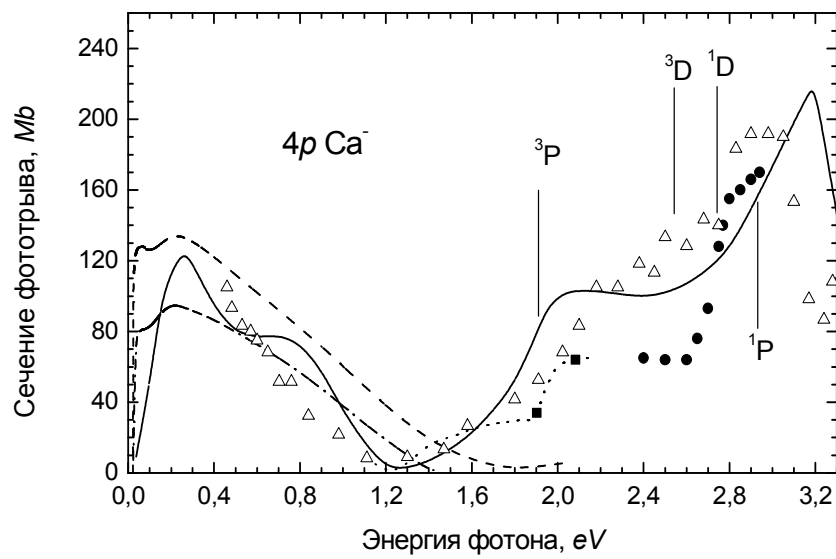


Рис.7.5.

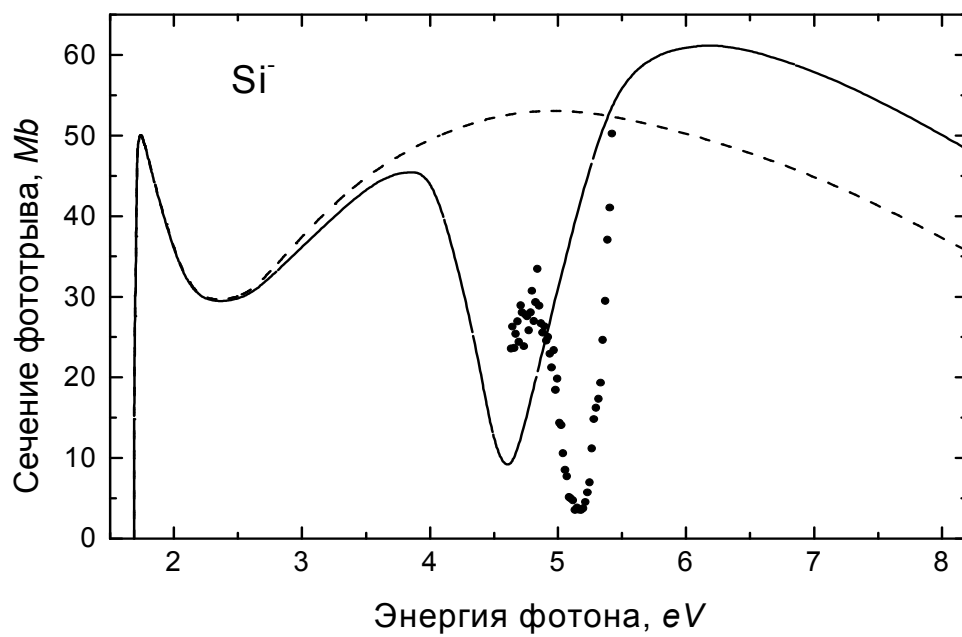


Рис.7.6.

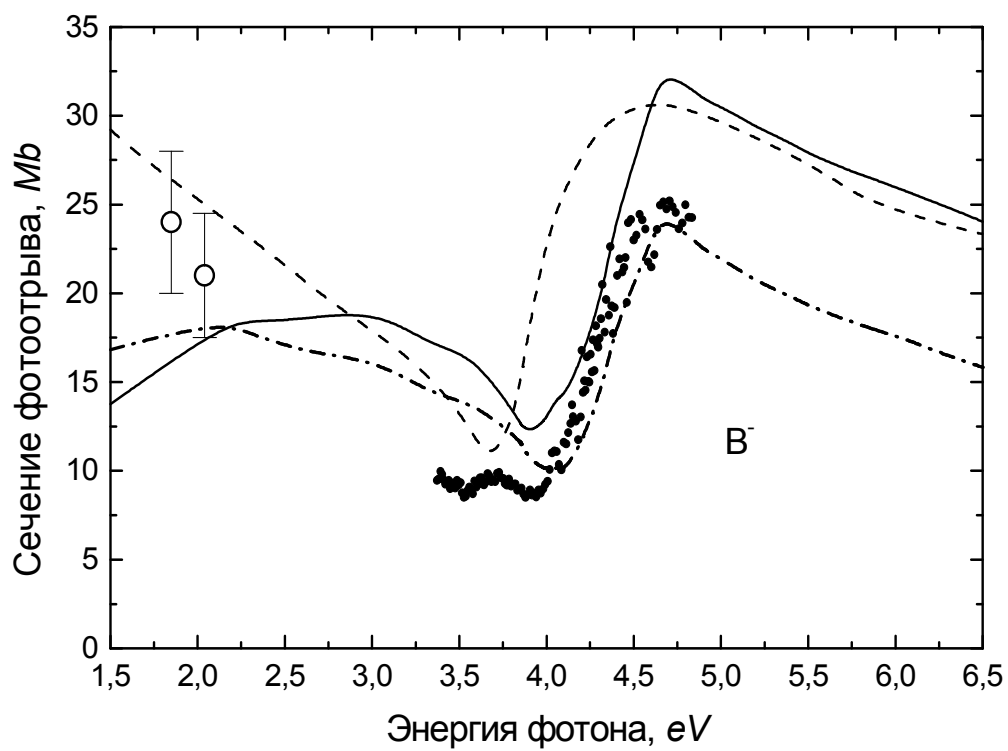


Рис.7.7.

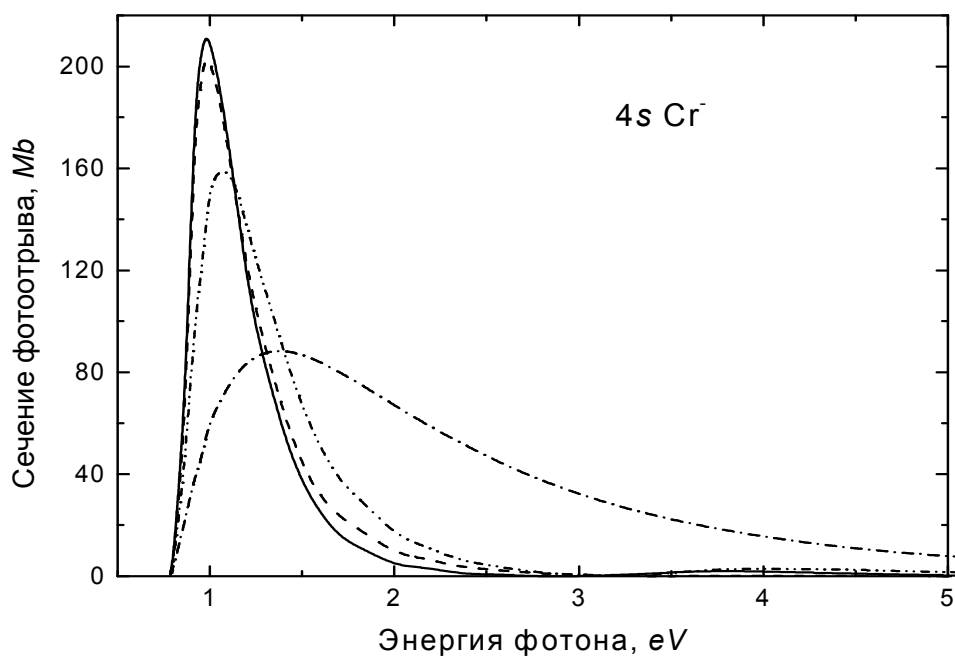


Рис. 7.8

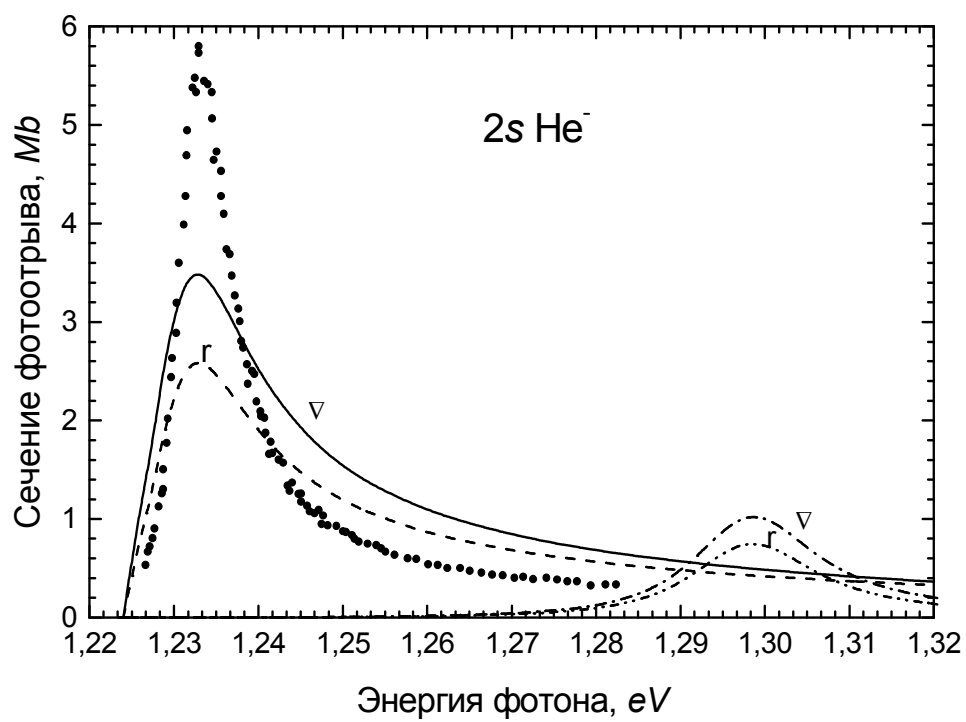


Рис. 7.9

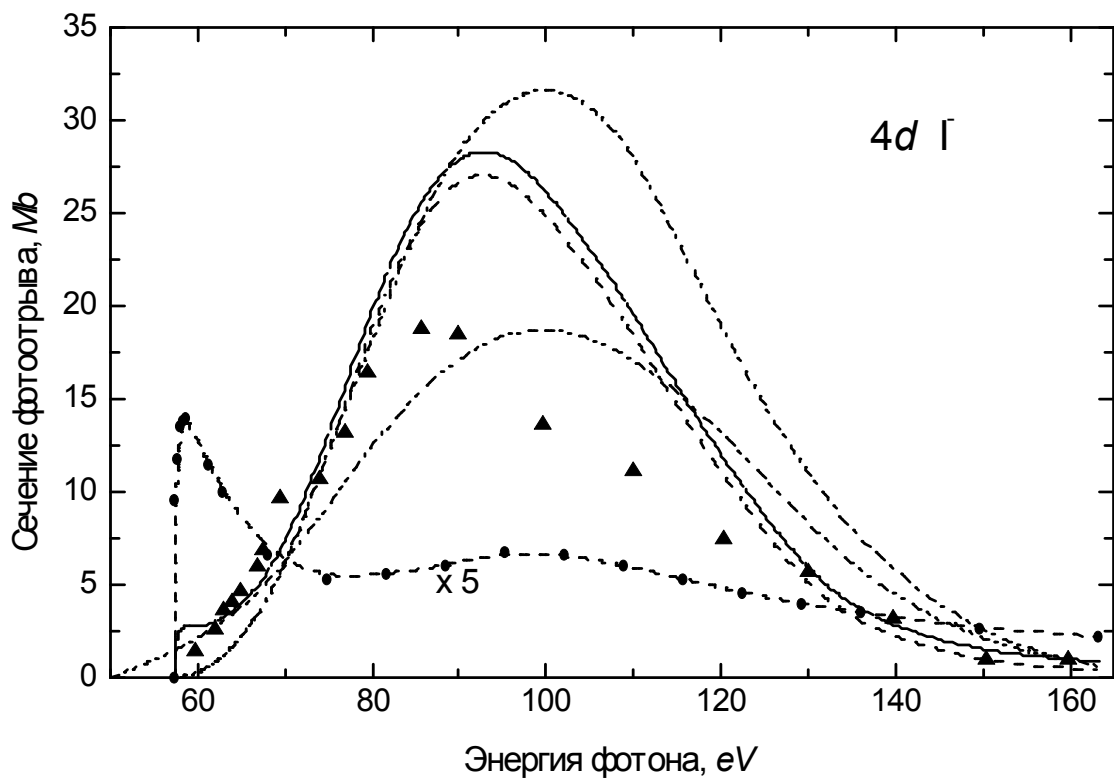


Рис. 7.10

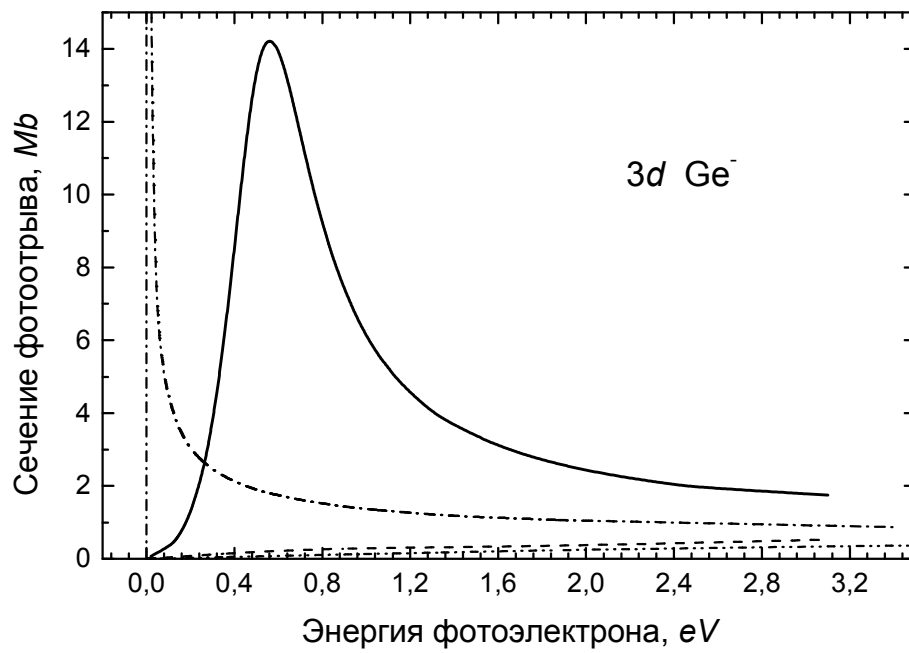


Рис. 7.11.

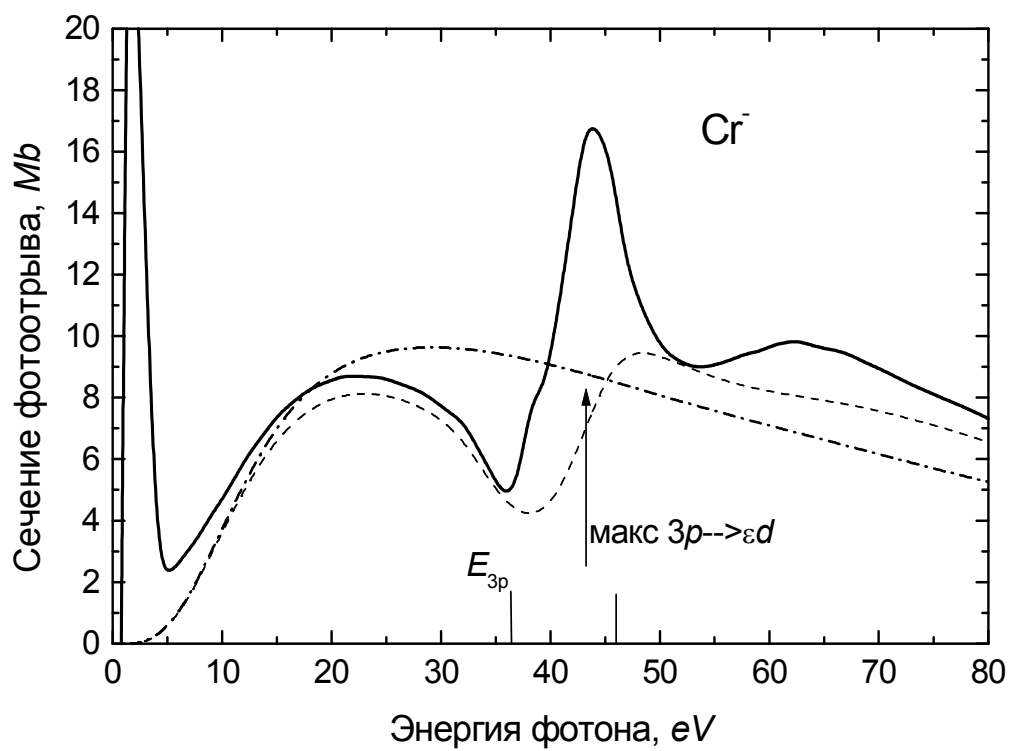


Рис. 7.12

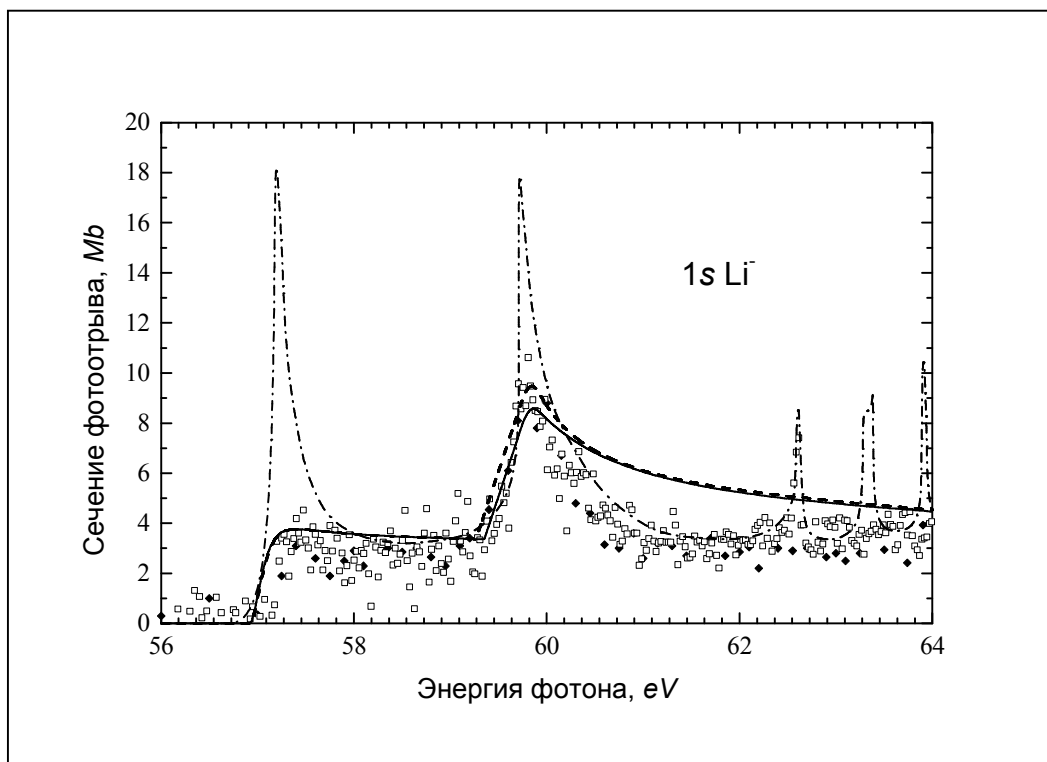


Рис.7.13

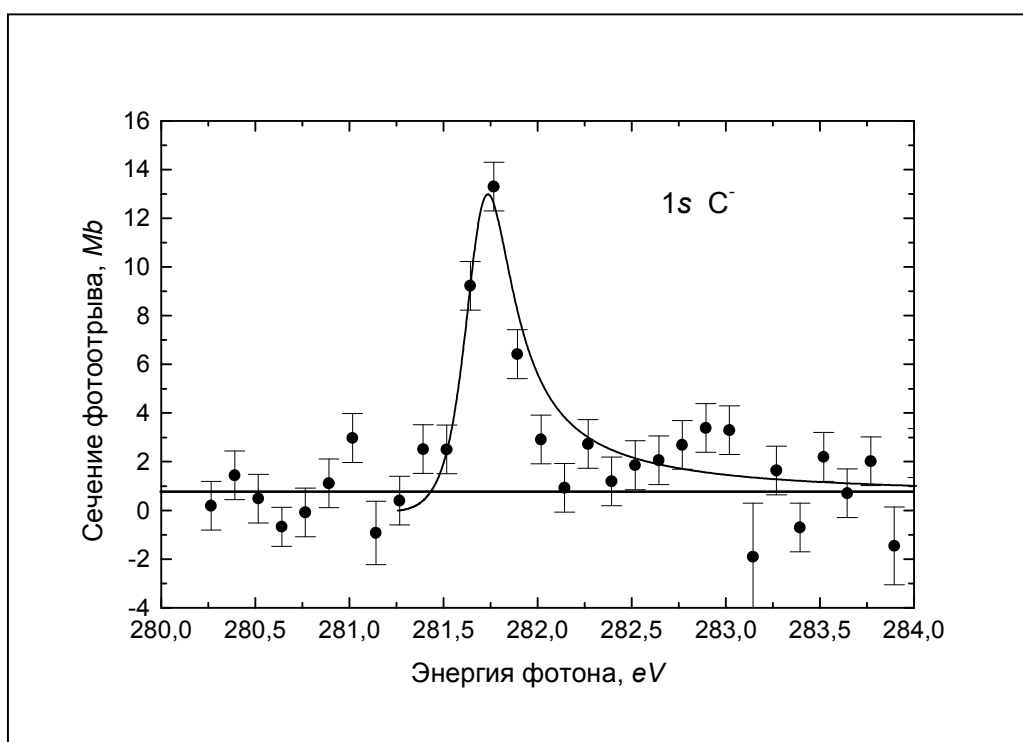


Рис.7.14

Подписи к рисункам гл.7

Рис.7.1. Сечение фотоотрыва электрона из $5p^6$ оболочки Г. Точки - одночастичный модельный расчет [18], тонкий пунктир и штрих-пунктир – ХФ сечения $5p \rightarrow \varepsilon d$ перехода в форме длины и скорости, соответственно, жирный пунктир и штрих-пунктир - $5p \rightarrow \varepsilon d$ и $5p \rightarrow \varepsilon s$ в ПСФО, сплошная линия - полное сечение $5p^6$ оболочки в ПСФО [14,15].

Рис.7.2. Сечение фотоотрыва электрона из $5s^2$ оболочки Г. Пунктир – приближение ХФ, полученное с оператором длины, штрих-пунктир - приближение ПСФО с учетом влияния только $4d^{10}$ оболочки, сплошная линия - приближение ПСФО с учетом влияния $5p^6$ и $4d^{10}$ оболочек [14], штрих-штрих-пунктир – релятивистское приближение ПСФО с учетом статической перестройки [19].

Рис.7.3. Сечение фотоотрыва для $3s^2$ оболочки Na^+ . Пунктир, штрих-штрих-пунктир – приближения ХФ в форме длины и скорости, соответственно, штрих-пунктир - приближение ПСФО [15], точки - приближение ПСФО с учетом поляризационных поправок для вылетающего электрона [20], сплошная линия – метод сильной связи [21].

Рис.7.4. Околопороговое сечение фотоотрыва электронов от отрицательного иона палладия Pd^- . Пунктир и сплошная линия – парциальное сечение фотоотрыва наружных $5s$ электронов без учета и с учетом взаимодействия с $4d^{10}$ оболочкой соответственно; штрих-пунктир – парциальное сечение фотоотрыва $4d$ электронов в ПСФО [5].

Рис.7.5. Сечение фотоотрыва $4p$ электрона Ca^+ . Теория: штрих-пунктир – метод уравнения Дайсона с учетом поляризационного взаимодействия фотоэлектрона и остова [11]; пунктир – многоконфигурационное приближение ХФ [25]; сплошная линия – метод R-матрицы [26]. Эксперимент из работ [27-29]. Вертикальные линии показывают положение различных порогов.

Рис.7.6. Сечение фотоотрыва $3p$ электронов от отрицательного иона кремния Si^- в окрестности порога $3s^2$ оболочки. Сплошная линия – ПСФО, взаимодействие только $3p^3$ электронов; пунктир – ПСФО, с учетом взаимодействия между “ $3s3p^4$ ” резонансом и $3p$ электронами [15,16]; точки – эксперимент [34].

Рис.7.7. Сечение фотоотрыва $2p$ электронов от отрицательного иона бора B^- в окрестности порога $2s^2$ оболочки. Точки- эксперимент из [42,43]. Теория: пунктир – метод R-матрицы [44]; сплошная линия и штрих-пунктир – комбинированный метод: ПСФО + уравнение Дайсона с операторами длины и скорости, соответственно [38].

Рис.7.8. Поляризационные эффекты в сечении фотоотрыва $4s$ электронов от ОИ хрома Cr^- . Вычисления проведены в рамках комбинированного метода [40]. Штрих-пунктир – учет поляризации только в основном состоянии для $4s\downarrow$ электрона; сплошная линия и пунктир – метод ПСФО + уравнение Дайсона с 17 каналами при вычислении Σ и с операторами длины и

скорости, соответственно; штрих-штрих-пунктир – то же с учетом только 5 переходов из $4s\uparrow$ уровня.

Рис.7.9. Сечение фотоотрыва $2s$ электрона от ОИ гелия He^+ . Точки- эксперимент из [45]. Теория: штрих-пунктир и штрих-штрих-пунктир – расчет с скорректированной $2s$ волновой функцией и ХФ функциями для фотоэлектрона ϵp с операторами длины и скорости, соответственно; пунктир и сплошная линия – с учетом динамической поляризации - комбинированный метод: ПСФО + уравнение Дайсона с операторами длины и скорости, соответственно [39].

Рис.7.10. Сечение фотоотрыва $4d$ электронов от ОИ йода I . Штрих-пунктир и пунктир – ХФ и ПСФО для $4d \rightarrow \epsilon f$ парциального сечения соответственно; пунктир с точками – ПСФО для парциального $4d \rightarrow \epsilon p$ сечения (умноженное на 5); сплошная линия – полное сечение для $4d$ [14,15]; штрих-штрих-пунктир – релятивистское ПСФО с учетом статической перестройки [19]. Треугольники – экспериментальные результаты [49]умножены на фактор 1.7.

Рис.7.11. Сечение фотоотрыва $3d$ электронов от Ge^+ [46]. Штрих-пунктир и пунктир – спин-поляризованный метод ПСФО для $3d\downarrow$ и $3d\uparrow$ уровней, соответственно; штрих-штрих-пунктир и сплошная линия – учет статической перестройки в рамках ОПСФО для $3d\downarrow$ и $3d\uparrow$ уровней, соответственно

Рис.7.12. Сечение фотоотрыва для Cr^+ в окрестности порога внутренней $3p$ оболочки. Штрих-пунктир и пунктир – парциальное сечение $3d\uparrow \rightarrow \epsilon f\uparrow$ канала, полученное без учета и с учетом взаимодействия с $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ переходом, соответственно; сплошная линия – полное сечение фотоотрыва, полученное в рамках ПСФО + уравнение Дайсона с учетом перестройки [40]. Стрелка показывает положение резонанса в $3p\downarrow \rightarrow \epsilon d\downarrow$ канале.

Рис.7.13. Сечение фотоотрыва $1s$ электронов Li^+ . Точки, квадраты - эксперимент из работ [51,52]. Штрих-пунктир – расчет в рамках R –матрицы [50,51]. Результаты расчета настоящей работы [53] с различными волновыми функциями: пунктир – ϵs , ϵp , ϵd волновые функции в поле Дайсоновского замороженного остова. Сплошная линия - ϵp функция в поле замороженного остова и перестроенные ϵs , ϵd волновые функции в поле $1s2s2p$ Li . Положение теоретического порога $1s2s2p$ возбуждения сдвинуто на 0.5 эВ.

Рис.7.14. Сечение фототрыва $1s$ электронов C^+ . Сплошная линия - расчет по теории многих тел [55]. Точки- экспериментальные данные из работы [54], нормированные на теоретическое значение сечения фототрыва в максимуме.

Литература к гл. 7.

1. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
2. Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Кучиев М. Ю., Чернышева Л. В. 1987. Препринт ФТИ им А.Ф.Иоффе №1096, Л.: ЛИЯФ, 1987. 22 с.
3. Chernysheva L. V., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. L419-L425.
4. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Письма в ЖТФ. 1989. V. 15. P. 32-36.
5. Грибакин Г. Ф., Гульцев Б. В., Иванов В. К., Кучиев М. Ю. Изв. ВУЗов. Физика 1990. Т. 33. С. 86-96.
6. Pegg D. G., Thompson I. S., Compton R. N., Alton G. D. Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2267-2270.
7. Andersen T., Andersen H. H., Balling P., Kristensen P., Petrunin V. V. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30. P. 3317-3332. Andersen T. Physics Reports. 2004. V. 394. P. 157-313.
8. Gribakina A. A., Gribakin G. F., Ivanov V. K. Phys. Lett. A. 1992. V. 168, N 4. P. 280-284.
9. Dzuba V. A., Gribakin G. F. Phys. Rev. A. 1994. V. 49. P. 2483-2492.
10. Wigner E. P. Phys. Rev. 1948. V. 73. P. 1002-1011.
11. Correlations in clusters and related systems. Ed. J.-P. Connerade / Ivanov V. K. Singapore: World Scientific, 1996. P. 73-91.
12. Ivanov V. K. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32, N 12. P. R67-R101.
13. Ivanov V. K. Radiation Physics and Chemistry. 2004. V. 70, P. 345-370.
14. Амусья М. Я., Грибакин Г. Ф., Иванов В. К., Чернышева Л. В. Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. V. 50. P. 1274-1278.
15. Amusia M. Ya., Gribakin G. F., Ivanov V. K., Chernysheva L. V. J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 385-391.
16. Gribakin G. F., Gribakina A. A., Gultsev B. V., Ivanov V. K. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. 1757-1772.
17. Proceedings of the 10th VUV Conference (Invited lectures, 1992). Eds. F.J. Wuilleumier et al. / Ivanov V. K. Paris: World Scientific, 1993. P.178-187.
18. Robinson E. J. and Geltman S. Phys. Rev. 1968. V. 153. P. 4-8.
19. Radojevic V., Kelly H. P. Phys. Rev. A. 1992. V. 46. P. 662-665.
20. The physics of electronic and atomic collisions. XXI International Conference. Sendai, Japan Eds. Yu. Itikawa, K.Okuno, H.Tanaka, A.Yagishita, M.Matsuzawa. / Ivanov V. K. Melville, N.-Y.: American Institute of Physics, 1999. P.87-101.

21. *Moore D. L., Norcross D. W.* Phys. Rev. A. 1974. V. 10. P. 1646-1657.
22. *Balling P., Brink C., Andersen T., Haugen H. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. P. L565-L569.
23. *Иванов В. К., Ипатов А. Н., Крукотская Л. П.* Опт. Спектр. 1997. V. 83, N 5. P. 726-732.
24. *Gribakin G. F., Gultsev B. V., Ivanov V. K., Kuchiev M. Yu.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 4505-4519.
25. *Froese Fischer C., Hansen J. E.* Phys. Rev. A. 1991. V. 44, N 3. P. 1559-1564.
26. *Yuan J., Fritzsche L.* Phys. Rev. A. 1997. V. 55, N. 2. P. 1020-1027.
27. *Heinicke E., Kaiser H. J., Rackwitz, Feldmann D.* Phys. Lett. A. 1974. V. 50. P. 265-268.
28. *Lee D. H., Poston M. B., Pegg D. J., Hanstorp D., Berzinsh U.* Phys. Rev. A 1999. V. 60, N 1. P. 715-718.
29. *Walter C. W., Peterson J. R.* Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68, N 15. P. 2281-2284.
30. *Ivanov V. K., Krukotskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
31. Proceedings of Fifth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2001, 12-17 June 2001, St. Petersburg, Russia). Ed. A. Melker./ *Ivanov V.K., Kashenock G. Yu., Lapkin C. V.* St. Petersburg, 2002. V. 4627, P.43-48.
32. *Иванов В. К., Кашенюк Г. Ю., Лапкин К. В.* Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2001. Т.4, № 26. С.103-111.
33. *Иванов В. К., Чернышева Л. В.* Опт. Спектр. 1990. Т. 69, № 2. С. 289-294.
34. *Balling P., Kristensen P., Stapelfeldt H., Andersen T., Haugen H. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26, P. 3531-3539.
35. Proceedings of Third International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering". Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2000. V. 4064, P. 97-104.
36. *Haefliger G., Hanstorp D., Kiyan I. Yu., Ljungblad U., Andersen H. H., Andersen T.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V.29, N 14. P. 3017-3022.
37. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* Phys. Lett. A. 1998. V. 245. P. 110-116.
38. *Kashenock G. Yu., Ivanov V. K.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1997. V. 30, N 167. P. 4235-4253.
39. *Ivanov V. K., Kashenock G. Y., Gribakin G. F., Gribakina A. A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 2669-2687.
40. *Ivanov V. K., Krukotskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. L313- L319.

41. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P., Kashenock G. Y.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 239-247.
42. *Lee D. H., Tang C. Y., Thompson J. S., Brandon W. D., Ljungblad U., Hanstorp D., Pegg D. J., Dellwo J., Alton G. D.* Phys. Rev A. 1995. V. 51. P. 4284-4296.
43. *Kristensen P., Andersen H. H., Balling P., Steele L. D., Andersen T.* Phys. Rev. A. 1995. V. 52. P. 2847-2851.
44. *Ramsbottom C. A., Bell K. L.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1995. V. 28. P. 4501-4508.
45. *Walter C. W., Seifert J. A., Petersen J. R.* Phys. Rev. A. 1994. V. 50. P. 2257-2262.
46. *Ivanov V. K., Krukovskaya L. P.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 27. P. 4111-4122.
47. Proceedings of Forth International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2000). Ed. A.I. Melker / *Ivanov V. K., Kashenock G. Yu., Lapkin K. V.* 2001. V. 4348. P. 92-97.
48. *Radojevic V., Kelly H. P., Johnson W. R.* Phys. Rev. A. 1987. V. 35, N 5. P. 2117-2121.
49. *Lindle D. W., Kobrin P.H., Truesdale C. M., Ferret T. A., Heimann P. A., Kerkhoff H. G., Becker U., Shirley D. A.* Phys. Rev. A. 1984. V. 30, N 1. P. 239-244.
50. *Zhou H.-L., Manson S. T., VoKy L., Feautrier N., Hibbert A.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N 2, P. 023001-1/4.
51. *Berrah N., Bozek J. D., Wills A. A., Turri G., Zhou H.-L., Manson S. T., Akerman G., Rude B., Gibson N. D., Walter C. W., VoKy L., Hibbert A., Ferguson S. M.* Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87, N. 25. P. 253002-1/4.
52. *Kjeldsen H., Andersen P., Folkmann F., Kristensen B., Andersen T. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2001. V. 34, N 10. P. L353-L357.
53. *Иванов В. К., Лапкин К. В., Кулов М. А.* Письма в ЖТФ, 2003. V. 29, N 15. P. 9-16.
54. *Gibson N. D., Walter C. W., Zatsarinny O., Gorczyca T. W., Akerman G. D., Bozek J. D., Martins M., McLaughlin B. M., Berrah N.* Phys. Rev. A. 2003. V. 67, P. 030703 (R) – 1/4.
55. Proceedings of Seventh International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering (NDTCS-2003, 9-15 June 2003, St.Petersburg, Russia). Ed. A.I. Melker / *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* 2004. V. 5400. P. 42-46.
56. *Lapkin C. V., Ivanov V. K.* Proc. SPAS. 2004. V. 8. P. 19-20.

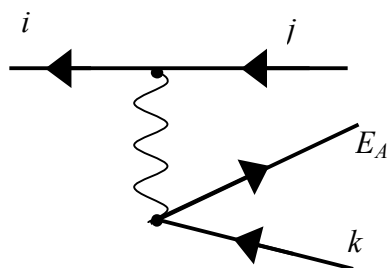
8. Положение и распад атомных вакансий

8.1. Сдвиги атомных уровней и их ширина

Наблюдаемые на опыте энергии атомных уровней заметно отличаются от соответствующих ХФ значений. Причина отличия состоит в пренебрежении в ХФ существенно многоэлектронными эффектами, а именно изменения состояния всех электронов, т.е. в уже обсуждавшейся выше (см. Раздел 3.3) перестройке атомных оболочек вследствие образования вакансии в одной из них. Поправка к энергии уровня i - $E_{n_i l_i}$ - определяется совокупностью диаграмм, подобных (6.4) и отличающихся заменой входной и выходной электронных линий El на дырочные $n_i l_i$ [1]. Расчет вклада соответствующих корреляционных диаграмм во втором порядке теории возмущений приводит, как правило, к хорошему согласию с опытом для нейтральных атомов и положительных ионов. Так, для $3s$ оболочки Ag получено для разности $\left| E_{3s}^{\delta\delta} \right| - \left| E_{3s}^{\delta i \delta \delta} \right| = 0.45 \text{ eV}$, что весьма близко к наблюдаемой на опыте разнице $\left| E_{3s}^{\delta\delta} \right| - \left| E_{3s}^{\delta e \delta i} \right| = 0.4 \text{ eV}$. Сдвиг внутренних уровней выражается через монопольную статическую поляризуемость наружных оболочек $\alpha(0)$ [2]. Для более точного определения энергий атомных уровней можно использовать метод, который рассматривался в Разделе 7.1, а именно, решать интегральное уравнение (7.2) как задачу на собственные значения и собственные функции с вычисленным нелокальным потенциалом.

Ширина уровня или время жизни вакансии, созданной во внутренней оболочке атома, определяется процессами радиационного и Оже – распада. Рассмотрим роль многоэлектронных эффектов в этих процессах.

Хартри-фоковская амплитуда Оже-распада изображается диаграммой


(8.1)

С учетом многоэлектронных корреляций в ПСФО диаграмма Оже-процесса имеет вид

$$(8.2)$$

где энергия Оже-электрона равна $E_A = E_{jk} - E_i$, а энергия Оже-перехода - $\omega_{ji} = E_j - E_i$. Как и в предыдущих разделах, $\Gamma(\omega)$ есть эффективное взаимодействие в ПСФО, определяемое уравнением (3.19). Вероятность Оже - распада, или его ширина γ_A пропорциональна квадрату модуля амплитуд (8.1) или (8.2). В приближении ХФ она определяется выражением:

$$\gamma_i^{(A)HF} = 2\pi \sum_{j,k} | \langle i E_A | U | j k \rangle |^2 \delta(E_A - \varepsilon_j - \varepsilon_k + \varepsilon_i), \quad (8.4)$$

где суммирование производится по всем состояниям j и k . Выражение для $\gamma^{(A)}$ в ПСФО получается заменой U в (8.3) на $\Gamma(\omega)$ из (3.20).

Ширина уровня количественно и качественно изменяется под влиянием многоэлектронных корреляций: в рамках ПСФО она может быть или увеличена по сравнению с ХФ значением, или существенно уменьшена. Особенно заметны эффекты ПСФО, если энергия распада близка к каким-либо характерным атомным частотам, к примеру, частоте гигантского резонанса. В качестве примера уместно привести ширины нескольких Оже - переходов в Хе. Для распада $4s^{-1}$ дырочного состояния по каналу $4s^{-1} \rightarrow 4p^{-1}5p^{-1}\varepsilon d$ его ширина $\gamma^{x\phi} = 3.48 \text{ eV}$, а $\gamma^{ПСФО} = 0.47 \text{ eV}$; для распада в другой канал $4s^{-1} \rightarrow 4p^{-1}5s^{-1}\varepsilon p$ имеем $\gamma^{x\phi} = 1.15 \text{ eV}$, $\gamma^{ПСФО} = 0.1 \text{ eV}$; для $4p^{-1} \rightarrow 4d^{-1}5p^{-1}\varepsilon d$ - $\gamma^{x\phi} = 0.87 \text{ eV}$, а $\gamma^{ПСФО} = 0.22 \text{ eV}$. Таким образом, под влиянием корреляций ширина γ значительно уменьшается. Однако в том же атоме имеется и пример противоположного действия – корреляции могут увеличивать вероятность Оже-эффекта. Так, для перехода $3s^{-1} \rightarrow 3p^{-1}5p^{-1}\varepsilon d$ его ширина $\gamma^{x\phi} = 0.52 \text{ eV}$, а $\gamma^{ПСФО} = 1.24 \text{ eV}$ [2].

Многоэлектронные корреляции существенно влияют и на вероятности радиационного распада, амплитуда которого в рамках ПСФО описывается двумя диаграммами

$$(8.4)$$

Выражение для радиационной ширины γ_{ji} в приближении ХФ имеет вид

$$\gamma_{ji}^{(r)HF} = \sum_j \frac{\omega_{ij}^3}{c^3} |\langle i | d_r | j \rangle|^2 \delta(\omega_{ij} - \varepsilon_j + \varepsilon_i), \quad (8.5)$$

где оператор взаимодействия фотона с электроном взят в приближении «длины» d_r , согласно (4.3). Результаты расчётов радиационных ширин для ряда атомов в приближении ХФ $\gamma^{(r)HF}$ приведены в Таблице 1. Радиационная ширина в ПСФО $\gamma^{(r)RPAE}$ получается из (8.5) заменой d_r на D из (3.17).

Таблица 1. Вероятности радиационных переходов (в $10^{-5} eV$)

Переход	ω_{ij}, Ry	$\gamma^{(r)HF}$	$\gamma^{(v)HF}$	ω_{ij}, Ry	$\gamma^{(r)HF}$	$\gamma^{(v)HF}$
Ne				Ar		
$3s^{-1} - 3p^{-1}$				1.373	1.018	0.560
$2s^{-1} - 2p^{-1}$	2.160	1.449	0.9497	5.501	4.355	3.398
$2p^{-1} - 3s^{-1}$				16.59	2.658	2.313
$2s^{-1} - 3p^{-1}$				23.46	22.28	18.20
$1s^{-1} - 2p^{-1}$	63.841	355.7	309.6	218.07	6958	6493
$1s^{-1} - 3p^{-1}$				236.03	489.2	454.6
Ca				Zn		
$3s^{-1} - 3p^{-1}$	1.809	1.501	0.9048	3.597	4.022	3.189
$3p^{-1} - 3d^{-1}$				6.114	14.370	10.98
$3p^{-1} - 4s^{-1}$	2.2903	0.1289	0.0770	7.094	0.6808	0.3971
$2s^{-1} - 2p^{-1}$	6.3879	5.214	4.109	10.871	9.720	8.115
$2p^{-1} - 3s^{-1}$	22.768	5.119	4.619	66.575	38.12	33.26
$2p^{-1} - 3d^{-1}$				76.286	711.5	628.5
$2p^{-1} - 4s^{-1}$	26.868	0.3277	0.2749	77.266	1.450	1.379
$2s^{-1} - 3p^{-1}$	30.965	55.50	46.93	81.043	574.1	516.5
$1s^{-1} - 2p^{-1}$	271.48	11310	10641	628.73	68879	66251
$1s^{-1} - 3p^{-1}$	296.06	1065	997.9	698.90	8216	7869
Kr				Xe		
$5s^{-1} - 5p^{-1}$				0.9748	0.7055	0.3523

$4s^{-1} - 4p^{-1}$	1.2573	1.034	0.553	3.696	5.114	4.041
$4d^{-1} - 5p^{-1}$				4.642	0.9397	0.6991
$4p^{-1} - 4d^{-1}$				6.461	20.36	15.63
$3s^{-1} - 3p^{-1}$	5.035	6.508	5.406	9.907	16.69	14.34
$4p^{-1} - 5s^{-1}$				10.128	3.005	2.251
$4s^{-1} - 5p^{-1}$				14.799	4.152	3.143
$3p^{-1} - 3d^{-1}$	9.013	23.86	19.70	18.207	55.10	48.63
$2s^{-1} - 2p^{-1}$	13.783	13.08	11.00	23.104	25.06	21.91
$3d^{-1} - 4p^{-1}$	6.602	0.9019	0.6709	40.221	23.75	22.87
$3d^{-1} - 5p^{-1}$				51.324	2.368	2.135
$3p^{-1} - 4s^{-1}$	14.358	3.794	2.979	54.732	61.21	55.09
$3p^{-1} - 4d^{-1}$				64.888	300.3	263.0
$3s^{-1} - 4p^{-1}$	20.650	9.756	7.643	68.334	387.6	348.7
$3p^{-1} - 5s^{-1}$				68.555	7.786	7.039
$3s^{-1} - 5p^{-1}$				79.437	41.26	36.77
$2p^{-1} - 3s^{-1}$	104.32	92.41	81.84	275.22	623.1	573.4
$2p^{-1} - 3d^{-1}$	118.37	2482	2259	303.33	23280	22044
$2s^{-1} - 3p^{-1}$	123.14	1608	1481	308.23	13539	12883
$2p^{-1} - 4s^{-1}$	123.72	9.052	8.484	339.86	130.5	119.4
$2p^{-1} - 4d^{-1}$				350.01	3208	3025
$2p^{-1} - 5s^{-1}$				353.68	15.77	14.79
$2s^{-1} - 4p^{-1}$	138.76	126.5	116.1	366.66	2791	2634
$2s^{-1} - 5p^{-1}$				377.76	265.2	250.2
$1s^{-1} - 2p^{-1}$	914.27	151100	146300	2093.12	841300	824300
$1s^{-1} - 3p^{-1}$	1023.62	21080	20340	2378.25	150700	147100
$1s^{-1} - 4p^{-1}$	1039.24	1525	1471	2436.67	28510	27800
$1s^{-1} - 5p^{-1}$				2447.78	2669	2603

Как и в Оже-распаде, многоэлектронные корреляции могут увеличить ширину радиационного распада или уменьшить ее [3], вплоть до фактически полного подавления, названного “радиационным самозапираанием оболочек” [4]. Сказанное иллюстрирует Таблица 2, где показано, сколь существенно ширины в ПСФО $\gamma_{\gamma}^{(r)RPAE}$ отличаются от ХФ значений $\gamma^{(r)HF}$.

Таблица 2. Ширины радиационных переходов (в $10^{-5} eV$)

Переход	ХФ-амплитуда	Корреляц. переход	Амплитуда с корреляциями	$\gamma^{(r)HF}$	$\gamma^{(r)IN\ddot{o}i}$
$3s^{-1} - 3p^{-1}$	1.02	$3p - \varepsilon d, \varepsilon s$	-0.53	1.018	0.24
$4s^{-1} - 4p^{-1}$	1.02	$4p - \varepsilon d, \varepsilon s$	-0.62	1.034	0.16
$4p^{-1} - 4d^{-1}$	-3.6	$4d - \varepsilon f, \varepsilon p$	2.96	20.4	0.75

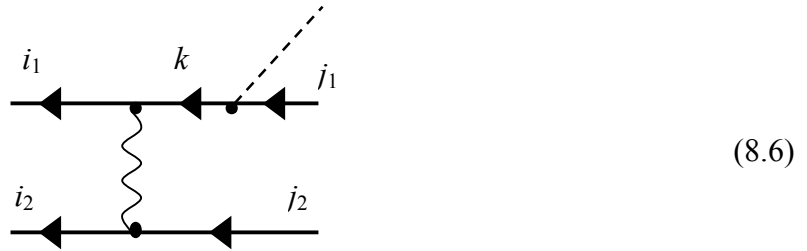
Качественно важность корреляций может быть понята, если рассматривать проблему распада как своего рода внутренний фотоэффект. Виртуальный фотон,

испущенный при $i \rightarrow j$ переходе, проходит через атомные оболочки и, если его энергия близка к потенциалу ионизации одной из многоэлектронных оболочек, “застревает” в ней, что значительно влияет на вероятность распада.

8.2. Однофотонный распад двухдырочных состояний

Взаимодействие между атомными электронами приводит к сложному типу распада – одновременному распаду двух вакансий с испусканием одного фотона или одного электрона. В этом разделе обсудим первый из этих процессов, а второму посвятим следующий раздел. Интерес к подобным сложным процессам определяется тем, что, во-первых, они приводят к появлению новых спектральных линий, а во-вторых, дают дополнительную информацию о межэлектронном взаимодействии.

При распаде вакансий во внутренних оболочках энергия испускаемого фотона примерно равна сумме энергий обеих вакансий и, следовательно, велика. Поэтому можно пользоваться теорией возмущений по межэлектронному взаимодействию. Амплитуда процесса $M_{j_1 j_2 i_1 i_2}$ представляется диаграммой



и еще тремя другими диаграммами, где фотонная линия исходит из других дырочных линий диаграммы. Здесь энергия испускаемого фотона равна $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2} = E_{j_1 j_2} - E_{i_1 i_2}$. По промежуточным состояниям k , которое может быть как дырочным, так и электронным, в выражении для амплитуды производится суммирование (и интегрирование). Вероятность (парциальная ширина) распада находится с помощью формулы

$$\gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}^3}{c^3} |M_{j_1 j_2 i_1 i_2}|^2 \quad (8.7)$$

Полная ширина однофотонного распада двухдырочного состояния $\gamma_{i_1 i_2}$ получается из парциальных $\gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}$ суммированием по $j_{1,2}$ с учётом закона сохранения энергии $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2} = E_{j_1 j_2} - E_{i_1 i_2}$.

Идеи о возможности существования такого распада высказывались еще в 30-х годах А. Зоммерфельдом, однако первые реальные вычисления были проведены лишь

в 1977 г. [5] после появления соответствующих экспериментальных данных [6]. Расчеты показали, что следует учесть все четыре диаграммы типа (8.6) и просуммировать по весьма широкому набору состояний k . Заметная роль большого числа состояний в сумме по k подчеркивает многоэлектронный характер процесса однофотонного распада двухвакантных состояний.

Оценки и вычисления показывают, что ширина $\gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}$, как правило, на шесть порядков меньше Оже-ширины каждого из уровней i_1 и i_2 . Отношение $\gamma_{j_1 j_2 i_1 i_2}$ к удвоенной ширине радиационного распада колебалось от 0.002 до 0.47. В качестве примера приведем результаты для следующих распадов:

Ne⁺⁺: распад $1s^{-2} \rightarrow 2s^{-1}2p^{-1}$, его ширина $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$,

Ar⁺⁺: распад $2s^{-2} \rightarrow 3s^{-1}2p^{-1}$, его ширина $\gamma = 4.06 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$,

Xe⁺⁺: распад $4d^{-2} \rightarrow 5s^{-1}5p^{-1}$, его ширина $\gamma = 0.43 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$,

Данные опыта по распаду в Ne - $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ весьма близки к приведенному выше расчетному значению.

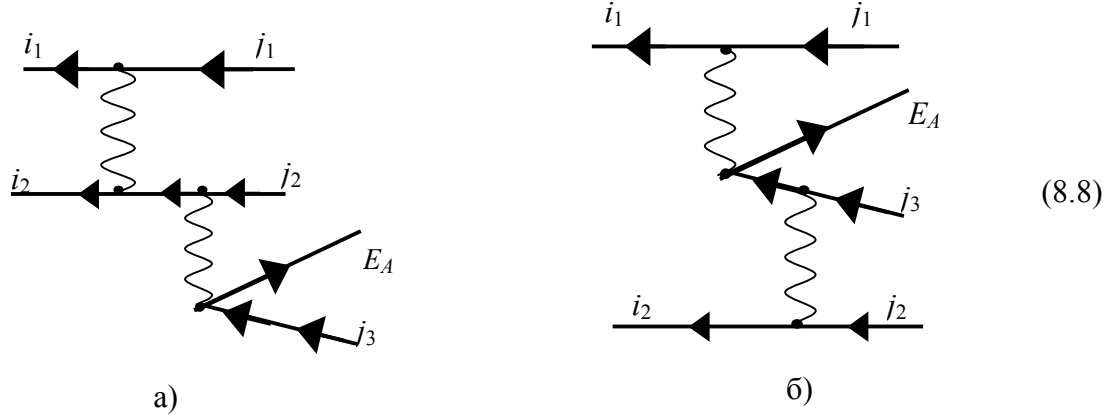
Вероятность однофотонного распада значительно возрастает, если энергия фотона относительно мала. Уменьшение $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}$ в (8.7) легко компенсируется увеличением амплитуды, в которую входят состояния с большим перекрытием волновых функций. Это может иметь место при распаде двухдырочных состояний в промежуточных оболочках. Причем одна из конечных вакансий может быть и глубже, чем начальная [7,8], т.е. имеет место или “углубление”, либо “встречное” движение вакансий. Распад двухвакантных состояний в промежуточных оболочках приводит к большому разнообразию в энергиях фотонов. В рассмотренном случае благородных газов – Ne, Ar, Kr – диапазон энергий $\omega_{j_1 j_2 i_1 i_2}$ изменяется от 1 до 60 Ry, а радиационных ширин – от $0.06 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$ до $227 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$.

Таким образом, однофотонные распады в ионах с двумя и большим числом вакансий являются чисто корреляционными процессами, вероятность которых определяется межэлектронным взаимодействием и которые приводят к появлению значительного числа новых спектральных линий заметной интенсивности [9].

8.3. Одноэлектронный распад двухдырочных состояний

Теоретическое описание одноэлектронного распада двухдырочных состояний подобно описанию однофотонного распада, приведенного в Разделе 8.2. Наиболее

простое выражение для амплитуды процесса $M_{i_1 i_2 j_1 j_2 j_3}$ определяется набором диаграмм второго порядка по межэлектронному взаимодействию, число которых значительно больше, чем для однофотонного распада. В качестве примера приведем следующие диаграммы:



Другие диаграммы получаются из приведенных перестановкой элемента диаграммы, описывающего порождение электрона с энергией $\varepsilon = E_{j_1 j_2 j_3} - E_{i_1 i_2}$ (где $E_{j_1 j_2 j_3}$ и $E_{i_1 i_2}$ есть энергии состояний $j_1 j_2 j_3$ и $i_1 i_2$ соответственно) в разные дырочные линии - не только j_1 , но и $i_1 i_2 j_2$. Необходимо учитывать также как перестановки во времени линий кулоновского межэлектронного взаимодействия в диаграмме (8.6б), так и взаимодействия перехода $i_2 \rightarrow j_2 (i_1 \rightarrow j_1)$ не только с вакансией, но и с электроном E_A . Как и для однофотонного распада, в одноэлектронном распаде [10-14] важны, как правило, все диаграммы (8.6), а при их вычислении существенный вклад вносит широкий набор состояний в сумме по промежуточным состояниям k . В результате расчетов обнаружена сильная чувствительность к выбору одноэлектронных функций непрерывного спектра. Так, в зависимости от того, брались ли они в поле двукратного или трехкратного иона, результат для Оже - ширины $\gamma_{i_1 i_2}$, определяемой соотношением

$$\gamma_{i_1 i_2}^{(A)} = 2\pi \sum_{j_1 j_2 j_3} \left| M_{i_1 i_2 j_1 j_2 j_3} \right|^2 \quad (8.9)$$

изменился от $0.92 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ до $2.13 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Физически оправданным является результат, полученный с использованием волновой функции, найденной в поле трехкратного иона.

Если вакансии $i_{1,2}$ - внутренние, а $j_{1,2,3}$ - внешние, энергия Оже-перехода может быть оценена как $E_A \approx |\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2}| > \varepsilon_{j_{1,2,3}}$. Можно сказать, что в таком *трёхэлектронном переходе* обе вакансии “всплывают”.

Наряду с трёхэлектронными Оже - переходами высокой энергии (типичная ширина $\sim 10^{-4}$ eV), теоретически предсказаны и изучены специфичные трёхэлектронными Оже - переходы с (а) *углублением* и (б) *встречным движением* вакансий, энергия которых сравнительно мала, а ширина $\sim 10^{-2}$ eV сравнима с шириной Оже - переходов [15]. В переходах с *углублением* вакансии одна из энергий $|\varepsilon_{j_{1,2,3}}| > |\varepsilon_{i_{1,2}}|$. В переходах со *встречным движением* вакансий одна из них углубляется, а другая – всплывает.

В качестве примера приведём результаты изучения трёхэлектронных Оже – переходов $2p^{-2}[^1S, ^1D] \rightarrow 3s^{-2}[^1S]2s^{-1}[^2S] + q_{s,d}$ в Ag с углублением вакансии, энергия и ширина которых составляют 9.626 Ry и 0.45×10^{-2} eV для $[^1S]$ и 8.959 Ry и 0.22×10^{-4} eV для $[^1D]$ [15]. Напомним, что $|E_{2s}| > |E_{2p}|$. Ширина перехода из состояния $2p^{-2}[^1D]$ мала из-за взаимной компенсации (интерференции) парциальных амплитуд - доминирующего механизма указать нельзя.

Механизм встречного движения вакансий изучен в [16] на примере четырёх переходов $3s^{-1}4p^{-1} [^1,^3P] \rightarrow 4s^{-2}[^1S] 3d^{-1}[^2D] + q_{p,d} [^1,^3P]$ в Kг с энергиями $E_A=7.801$ Ry и $E_A=7.764$ Ry для синглета и триплета, соответственно, которые хорошо отделены от основных линий Оже - распада 3s-вакансии. Напомним, что $|E_{3s}| > |E_{4s}|$ и $|E_{4p}| < |E_{4s}|$, т.е. одна вакансия в процессе распада всплывает, а другая – углубляется. Основные результаты расчета приведены в Таблице 3. Всего имеется восемь диаграмм типа (8.8), описывающих трёхэлектронный Оже - распад. В рассматриваемом случае вакансия в 4p оболочке углубляется, двигаясь тем самым навстречу всплывающей вакансии 3s⁻¹, из чего видно, что “резонанс в континууме” является довольно хорошим приближением для оценки вероятности переходов (а), (в) и (г)

Таблица 3. Парциальные $M_a^{(1)}$, полная амплитуда $M_{tot}^{(1)}$, вероятность $\gamma^{(A)}$, энергия E_A трёхэлектронного Оже-перехода в Кг. l_q - орбитальный момент Оже - электрона.

M_a ($10^{-3} Ry^{1/2}$)	<i>a)</i> $l_q=1$ $E_q^{(1)}=7.801 Ry$	<i>б)</i> $l_q=1$ $E_q^{(1)}=7.764 Ry$	<i>в)</i> $l_q=3$ $E_q^{(1)}=7.801 Ry$	<i>г)</i> $l_q=3$ $E_q^{(1)}=7.764 Ry$
$M_1^{(1)}$	0.656	-3.956	-2.209	0.575
$M_2^{(1)}$	0.711	-4.014	-2.350	0.601
$M_3^{(1)}$	-0.237	-0.082	-0.030	0.041
$M_4^{(1)}$	-3.416 - <i>i</i> 5.912	-1.718 - <i>i</i> 3.100	1.838+ <i>i</i> 6.155	-0.252+ <i>i</i> 3.251
$M_5^{(1)}$	-3.555 - <i>i</i> 6.153	-1.852 - <i>i</i> 3.278	1.902+ <i>i</i> 6.060	-0.336+ <i>i</i> 3.221
$M_6^{(1)}$	0.075 - <i>i</i> 0.121	0.312 - <i>i</i> 0.008	0.843 - <i>i</i> 0.236	-0.222+ <i>i</i> 0.069
$M_7^{(1)}$	0.796	1.127	-0.831	0.140
$M_8^{(1)}$	0.845	1.168	-0.849	0.162
$M_9^{(1)}$	-1.720	-3.337	-5.663	0.584
$M_{tot}^{(1)}$	-5.845 - <i>i</i> 12.186	-12.321 - <i>i</i> 6.386	-7.348+ <i>i</i> 11.979	1.293+ <i>i</i> 6.541
$\gamma^{(A)}(10^{-2} eV)$	1.562	1.646	1.694	0.380

Рассмотренные примеры трёхэлектронных Оже - переходов с углублением и встречным движением вакансий показывают, что распад возбужденных состояний ионов может происходить через весьма сложные промежуточные состояния. Нередко вероятность испускания низкоэнергетических электронов в трёхэлектронными Оже-переходах с углублением и встречным движением вакансий довольно велика (на порядок-два больше, чем в трёхэлектронных Оже-переходах с всплыванием вакансий) и сравнима с вероятностями обычных Оже-переходов. Вероятность трёхэлектронных Оже-переходов увеличивается с уменьшением энергии перехода, как это имеет место и при обычных Оже-распадах.

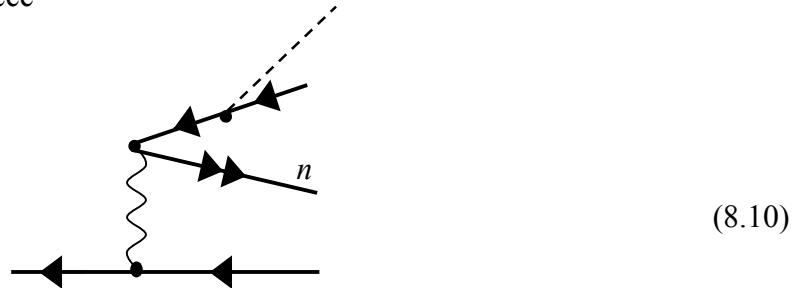
8.4. Корреляционные распады

Наличие изначальных дополнительных вакансий, просто из-за их взаимодействия с распадающимися вакансиями (даже без изменений состояний первых), приводит к новым линиям в спектре испускаемых атомом (или ионом) фотонов или электронов - так называемым гиперсателлитам. В низшем порядке теории возмущений по межэлектронному взаимодействию гиперсателлиты изображаются диаграммами (8.6), в которых одна из вакансий не меняет своего состояния в процессе распада [11].

В конкретном рассмотренном случае атома Ne учет взаимодействия с дырками заметно изменяет вероятность распада в различных каналах, как увеличивая ее, так и уменьшая. Для исследованных случаев в Ne [12] вероятность распада увеличивается в два раза для перехода $1s^{-2} \rightarrow 1s^{-1}2p^{-1}$ или уменьшается примерно в 5.3 раза для перехода $2s^{-2} \rightarrow 2s^{-1}2p^{-1}$.

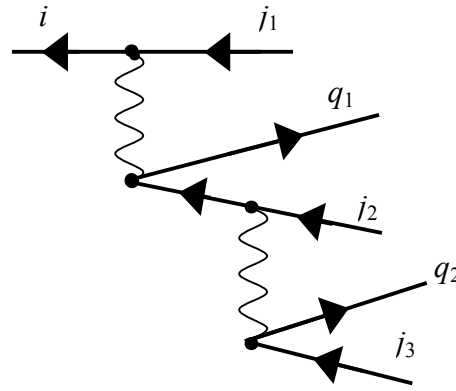
Наличие вакансии с $l' \neq 0$ снимает запрет с радиационного перехода в возбужденном атоме $nl \rightarrow n'(l \pm 3)$ [7,8]. Конкретным примером может служить радиационный переход $ns \rightarrow n'f + \omega$, который становится возможным благодаря наличию вакансии p . Последняя, взаимодействуя с ns , примешивает к нему d -уровень, который, испуская фотон, становится f -уровнем. Наличие d - вакансии снимает запрет с радиационного перехода $ns \rightarrow n'h$ [7,8].

Межэлектронное взаимодействие проявляется и в том, что одиночные вакансии могут распадаться одновременно с испусканием фотона и возбуждением или удалением атомного электрона [17]. Для примера приведем одну из диаграмм, описывающих данный процесс



Если n есть дискретный уровень возбуждения, то этот механизм приводит к целому набору новых спектральных линий, имеющих многоэлектронную природу (как и остальные, упоминаемые в данном разделе). Интенсивность таких линий может быть вполне значительной, иногда сопоставимой с интенсивностью просто радиационных распадов, уступая им всего примерно на порядок.

Оказалось, что заметный вклад в полную безрадиационную ширину вакансий вносит двойной Оже-эффект: процесс, в котором вся энергия распада передается двум, а не одному Оже-электрону [18]. Даже в низшем, т.е. втором порядке по межэлектронному взаимодействию, амплитуда этого процесса представляется значительным числом диаграмм. Примером может служить одна из них:



(8.11)

Энергетическое распределение электронов ε_1 и ε_2 в этом процессе, как и в двухэлектронной фотоионизации, несимметрично - один электрон уносит почти всю энергию перехода, а другой получает лишь малую ее часть. Значительна и вероятность того, что медленный электрон будет захвачен на дискретный уровень в поле состояния с тремя вакансиями $j_1 j_2 j_3$. Конкретные расчеты для $1s^{-1} \rightarrow 2s^{-2} 2p^{-1} + e_1 + e_2$ в Ne [19] позволили установить, что вероятность двойного Оже-эффекта составляет 4% от вероятности обычного. Оказалось также, что имеется существенная зависимость выхода электронов от относительного угла, а также от энергии Оже-электронов.

В качестве примера приведём результаты расчета и оценки энергетического спектра $\gamma(\varepsilon)$ электронов и вероятности двухэлектронных Оже-переходов $1s^{-1} [^2S] \rightarrow 2s^{-2} 2p^{-1} [^2P] + (q_1 q_2)$, $(l_{q_1}, l_{q_2}) = (l, l+1)$, $l=0,1,2,\dots$, $E_{q_1 q_2} = 50.512 \text{ Ry}$ в Ne [16]. Волновые функции Оже-электронов находились в поле “замороженного” атомного остова $2s^{-2} 2p^{-1} [^2P]$. Каскадный механизм, т.е. последовательный распад вакансий, сначала i , затем j_2 и т.д. в этом переходе невозможен, поэтому $\gamma(\varepsilon)$ имеет характерную U-образную форму. Она свидетельствует о том, что наиболее вероятным является такое распределение энергии перехода между двумя Оже-электронами, при котором один из них получает большую часть энергии, а другой оказывается медленным.

Суммарная ширина указанных двухэлектронных Оже-переходов составляет $0,342 \times 10^{-2} \text{ eV}$, или примерно 1.5% от полной ширины $1s$ -вакансии (0.23 eV). Модель *встряски*, т.е. такого процесса, при котором второй электрон вылетает вследствие быстрого изменения самосогласованного поля атома вследствие быстрого удаления первого электрона, дает, как и для трёхэлектронных Оже-переходов, весьма заниженное (в ~ 3 раза) значение плотности вероятности по сравнению со строгим расчетом. Если примерно с той же вероятностью двухэлектронный Оже-распад $1s$ -вакансии приводит к конфигурациям $2s^{-1} 2p^{-2}$ и $2p^{-3}$, полная ширина $1s$ -вакансии в Ne

относительно двухэлектронного Оже-распада составляет $1,8 \times 10^{-2} \text{ eV}$ ($\sim 7\%$ полной ширины), что хорошо согласуется с экспериментальным значением $\sim 8\text{-}10\%$.

Приведём результаты исследования двойного Оже-распада $3d$ -вакансии в Кг, где наблюдался ряд новых флуоресцентных линий слабой интенсивности при облучении Кг фотонами с энергией $90\text{-}100 \text{ eV}$ (область возбуждения резонансов КгI $3d^1 np$). Предположительно, линии связаны с переходами вида $4s^1 4p^4 \rightarrow 4s^2 4p^3$ в ионе Kr^{3+} , начальные состояния которых могут заселяться по двухступенчатой траектории тройной фотоионизации через ионизацию $3d$ -оболочки. Изучены пять каналов двухэлектронного Оже - распада $3d$ -вакансии в Кг в состояния: (а) $4s^2 4p^3 [^2D]$, (б) $4s^2 4p^3 [^2P]$, (в) $4s^2 4p^3 [^4S]$, (з) $4s^1 4p^4 [^2D]$, (д) $4s^1 4p^4 [^4P]$ с довольно малыми энергиями переходов: $E_1=16.81 \text{ eV}$, $E_2=15.06 \text{ eV}$, $E_3=19.11 \text{ eV}$, $E_4=0.89 \text{ eV}$ и $E_5=4.03 \text{ eV}$. Наиболее вероятными найдены каналы а и з, в которых терм $[^2D]$ начального и конечного ионов совпадают, см. Таблицу 4. Далее идет канал б, в котором орбитальный момент иона-остатка изменяется на единицу, а спиновый момент сохраняется. Менее вероятны каналы в и д, приводящие к квантовым термам конечного иона $4p^3 [^4S]$ и $4s^1 4p^4 [^4P]$ с изменением моментов иона-остатка, из-за чего испускаются только триплетные пары Оже-электронов. Суммарная плотность вероятности $\gamma(\epsilon)$, рис. 8.1, принимает наибольшее значение $\sim 13 \times 10^{-4}$ в низкоэнергетической части спектра, где суммируются симметричные U -образные плотности вероятности всех рассмотренных каналов.

Таблица 4. Энергия E и ширина $\Gamma^{L_{ic}S_{ic}}$ двухэлектронных Оже -переходов в Кг.

	Конечный ион	$E \text{ (eV)}$	$\Gamma^{L_{ic}S_{ic}} \text{ (eV)}$	η
а	$4s^2 4p^3 (^2D)$	16,81	$4,93 \cdot 10^{-3}$	80
б	$4s^1 4p^4 (^2D)$	0,89	$7,34 \cdot 10^{-4}$	12
в	$4s^2 4p^3 (^2P)$	15,06	$4,02 \cdot 10^{-4}$	7
з	$4s^2 4p^3 (^4S)$	19,01	$4,15 \cdot 10^{-5}$	<1
д	$4s^1 4p^4 (^4P)$	4,03	$4,45 \cdot 10^{-5}$	<1
$\Gamma = \sum_{L_{ic}S_{ic}} \Gamma^{L_{ic}S_{ic}}$			$6,15 \cdot 10^{-3}$	100

Целесообразно выделить так называемые *спутниковые Оже-переходы*, которые подобны двухэлектронным Оже-переходам, однако в них в непрерывный спектр

излучается лишь один электрон q , а второй возбуждается на дискретный уровень nl двукратного иона. Поскольку часть энергии перехода затрачивается на возбуждение электрона на уровень nl , кинетическая энергия Оже-электрона уменьшается на соответствующую величину, что приводит к появлению сателлитных линий в Оже-спектре.

В работе [16] изучены переходы $1s^{-1} \rightarrow 2s^{-2}2p^{-1}nl+q$ ($nl=3s, 3p$; $\varepsilon \sim 52$ Ry) в Ne и $3d^{-1} \rightarrow 4s^{-1}4p^{-2}nl+q$ и $3d^{-1} \rightarrow 4p^{-3}nl+q$ ($n=1,2,\dots,9$; $l=0,1,2,3$; $\varepsilon \sim 2-35$ eV) в Kr. Установлено, что вероятность переходов в Ne имеет порядок $10^{-4}-10^{-5}$ eV (как у ТЭО-распадов двух $1s$ -вакансий) и быстро убывает с ростом l и l_q . Показано, что среди множества рассчитанных переходов, наиболее вероятными являются переходы в состояния $4s^{-1}4p^{-2}[^2D]4d[^1S]$, $4p^{-3}[^2D]4f[^1P]$, $4p^{-3}[^2P]4f[^1D]$ (131.121) и $4p^{-3}[^2D]4f[^3P]$.

8.5. Оже-распады возбуждённых состояний

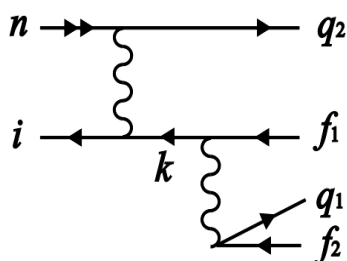
В этом разделе мы коснемся совсем кратко вопроса об Оже-распаде возбуждённых состояний атомов. Начнём с простейших состояний, представляющих собой электрон - дырочную пару ni . Амплитуда такого процесса распада в низшем порядке по межэлектронному взаимодействию, вызывающему переход с испусканием Оже-электрона энергии E_A и образованием дырки k в какой-либо из внешних оболочек, может быть представлена в виде (8.10)

(8.12)

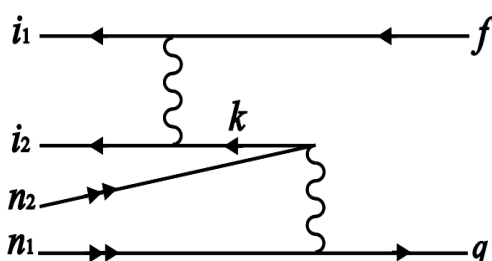
К тому же классу, что и обсуждавшиеся выше процессы, представленные в виде (8.12), относится распад электрон - дырочного возбуждения в присутствии вакансии [18]. Распад такого состояния может идти по ряду различных каналов, в том числе и с испусканием одного электрона [19] или фотона.

К обсуждаемому в данном разделе классу процессов относится резонансно возбужденных состояний (8.13) и автоионизации двукратно возбужденных состояний

(8.14). Автоионизационные процессы возможны при возбуждении дискретных резонансных состояний, лежащих выше порога однократной ионизации, а для двойной автоионизации требуется возбуждение резонансов выше порога двойной ионизации. Эти процессы представляют интерес сами по себе, а также зачастую входят как второй или даже третий-четвертый “элементарный” этап множественной ионизации атома или ионизации в возбужденное состояние иона.



(8.13)



(8.14)

Двойная автоионизация резонансно возбужденных состояний по сути подобна двухэлектронным Оже-переходам - испускаются два электрона с любыми значениями орбитальных моментов (l_1, l_2) . Энергия перехода произвольно распределяется между вылетающими электронами, а сам переход также имеет черты, характерные для “встречного движения” вакансий в трёхэлектронных Оже-переходах, если уничтожение электрона на дискретном уровне условно считать рождением дырки.

Представлены результаты изучения следующих каналов двойной автоионизации в Kr : (а) $3d^1 5p[^1P] \rightarrow 4s^{-2}[^1S] + (q_1 q_2)$, (б) $3d^1 5p[^1P] \rightarrow 4s^{-1} 4p^{-1}[^1P] + (q_1 q_2)$ и (в) $3d^1 5p[^1P] \rightarrow 4s^{-1} 4p^{-1}[^3P] + (q_1 q_2)$. Показано, что переход (а) может быть только прямым и поэтому имеет исключительно корреляционную природу. Каналы (б) и (в) осуществляются как прямо, так и двухступенчато, через промежуточное состояние $4s^{-1} 2^5p$. В [16] приведены результаты строгого расчета ширин перечисленных каналов и построены каналные и суммарный электронные спектры, см. рис. 8.2а,б.

Автоионизация двукратно возбужденных состояний может приводить к появлению структур в сечениях однократной ионизации. Энергии этих состояний вполне достаточно для ионизации субвалентной оболочки, что при резонансной энергии фотона открывает дополнительный (к традиционно рассматриваемому $A + \omega \rightarrow A^+ + e$) двухступенчатый канал $A + \omega \rightarrow A^{**} \rightarrow A^+ + e$.

Применение многочастичной теории возмущений (МТВ) позволило рассмотреть и предсказать еще целый ряд корреляционных эффектов [20], ждущих своего изучения на эксперименте.

Выполнение расчетов с точностью большей, чем достигаемая в рамках МТВ, сопряжено с очень значительными вычислительными трудностями и потому, как правило, пока не проводится.

Литература к гл. 8

1. *Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G.* Phys. Lett. A. 1974. V. 46, N 6. P. 387-388.
2. *Амусья М. Я., Черепков Н. А., Шапиро С. Г.* ЖЭТФ, 1972. V. 63. P. 889-898.
3. *Амусья М.Я., Ли И.С.* ЖЭТФ. 1977. V. 73, N 2. P. 430-438
4. *Amusia M.Ya., Kazachkov M.P., Cherepkov N. A., Chernysheva L.V.* Phys. Lett. A. 1972. V. 39, N 2. P. 93-94.
5. *Amusia M.Ya., Lee I.S., and Zinoviev A.N.* Phys. Lett. A. 1977. V. 60, N 4. P. 300-302.
6. *Афросимов В. В.* Письма в ЖЭТФ. 1975. V. 21. P. 555-556; Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 24. С. 273-274.
7. *Амусья М.Я., Колесникова А.Н., Ли И.С.* Изв. АН СССР, сер.физ. 1986. V. 50, N 7. P. 1279-1284.
8. *Амусья М.Я., Колесникова А.Н., Ли И.С.* ЖТФ. 1986. V. 56, N 7. P. 1428-1430.
9. *Amusia M.Ya., Lee I.S.* J Phys B. 1991. V. 24. P. 2617-2632.
10. *Амусья М. Я., Ли И. С., Килин В. А.* ЖТФ. 1984. Т. 54, № 5. С. 990-992.
11. *Амусья М. Я., Килин В. А., Ли И. С.* Опт. спектр. 1985. Т. 59. С. 261-264.
12. *Амусья М. Я., Колесникова А. Н., Ли И. С.* ЖТФ. 1985. Т. 55, № 1. С. 39-41.
13. *Amusia M. Ya.* Comments At. Mol. Phys. 1979. V. 9, N 1. P. 23-34.
14. *Амусья М. Я., Колесникова А. Н., Ли И. С.* ЖТФ. 1987. Т. 57, №3. С. 1726-1734.
15. *Амусья М. Я., Колесникова А. Н., Ли И. С.* Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. С. 343-346.
16. *Килин В. А.* Корреляционные эффекты в процессах множественной ионизации атомов, Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Томск: ТПУ, 2004.
17. *Амусья М. Я., Колесникова А. Н., Ли И. С.* ЖТФ. 1988. Т. 58, №3. С. 442-451.
18. *Amusia M. Ya., Lee I. S., Kilin V. A.* Phys.Rev. A. 1997. V. 45. P. 4576-4587.
19. *Amusia M. Ya., Lee I. S., Kilin V. A.* J. Phys.B: At.Mol.Opt.Phys. 1992. V. 25. P. 657-666.
20. *Amusia M. Ya., Lee I. S.* Physica Scripta 1992. V. 41. P. 23-27.

9. Электронные корреляции в многоатомных объектах

9.1 Токи увлечения в атомарных газах

В процессе поглощения потока фотонов объемом газа последний поглощает не только их энергию $Q\omega$, но и импульс $Qk = Q\omega/c$, где Q - полное число поглощаемых фотонов. Импульс Qk передается всем ионам и электронам, возникающим вследствие поглощения газом энергии $Q\omega$. Импульс электронов \vec{P}_{el} и ионов \vec{P}_{ion} в сумме равен полному импульсу фотонов Qk : $Qk = |\vec{P}_{el} + \vec{P}_{ion}|$. Если $|\vec{P}_{el}|$ и $|\vec{P}_{ion}|$ одного порядка, скорость направленного движения электронов V_{el} значительно больше чем ионов V_{ion} , а следовательно значительно больше и создаваемый этим движением электронный ток $J_{el} \gg J_{ion}$, названный *током увлечения*. В дипольном приближении угловое распределение фотоэлектронов, согласно (5.1), симметрично относительно замены $\theta = 0$ на $\theta = \pi$, а следовательно, в этом приближении $V_{el} = 0$ и $J_{el} = 0$, и чтобы описать ток, следует выйти за рамки этого приближения. В формировании тока увлечения фотоэлектроны участвуют до тех пор, пока они не сталкиваются с другими атомами (или ионами) газа. Идея существования тока увлечения и формула для его вычисления были предложены в работах [1,2], где можно найти детали вывода. Выражение для тока увлечения, точнее его плотности $j(\omega)$, т.е. величина электронного тока, приходящегося на единицу площади газа-мишени, имеет следующий вид:

$$j(\omega) = \sum_i \frac{W}{\sigma_{el}(\epsilon_i)} \int \frac{d\sigma_i(\omega)}{d\Omega} \cos\theta d\Omega = \sum_i \frac{Wk\sigma_i(\omega)\gamma_i(\omega)}{\sigma_{el}(\epsilon_i)}, \quad (9.1)$$

где интегрирование по угловым переменным $d\Omega$ проведено с помощью (5.4) и W - поток фотонов через единицу освещённой поверхности газа. Суммирование в (9.1) производится по всем i оболочкам, которые могут быть ионизованы фотоном с энергией ω , $\sigma_{el}(\epsilon_i)$ есть сечение упругого рассеяния фотоэлектрона энергии $\epsilon_i = \omega - I_i$ на атомах газа, а I_i - потенциал ионизации i -ой оболочки. Как следует из (9.1), ток определяется недипольной компонентой углового распределения фотоэлектронов $\gamma_i(\omega)$, выражение для которой даётся формулами, приведенными в Разделе 5.2. По порядку величины ток увлечения значителен, и его появление есть в принципе наблюдаемый эффект. Действительно, согласно (9.1) при потоке $W = 10^{13}$ фотонов/с·см², вполне достижимом для современных накопителей, плотность тока

порядка 10^{-9} А/см^2 . Величина $j(\omega)$ значительно увеличивается там, где сечение упругого рассеяния мало, и там, где особенно велико сечение фотоионизации $\sigma_i(\omega)$ и недипольный параметр $\gamma_i(\omega)$. Этот параметр особенно велик при наличии дипольных и квадрупольных резонансов. Последний результат наиболее отчетливо следует из выражения для вклада в $\gamma_i(\omega)$ от s электронов (5.8) – $\gamma_0(\omega)$:

$$j_0(\omega) = \sum_s W \frac{3k}{5} \frac{D_s(\omega) Q_s(\omega)}{\sigma_{el}(\epsilon_s)} \quad (9.2)$$

где $D_s(\omega)$ и $Q_s(\omega)$ есть соответственно дипольный и квадрупольный матричные элементы, получаемые решением уравнения ПСФО (3.17).

Конкретный расчет показывает, что $j(\omega)$ как функция энергии кванта ω может менять знак, причем полный импульс фотоэлектронов оказывается существенно отличающимся от полного импульса фотонов. Это значит, что полный импульс отдачи - импульс, передаваемый всем ионам - также оказывается достаточно большим по величине и зависящим от ω .

Многоэлектронные корреляции существенно влияют на ток увлечения - его величину и знак. Для примера, на рис. 9.1 приведены результаты расчета для ряда атомарных газов He, Ar, Xe, облучаемых потоком $W = 10^{13} \text{ фотонов/с·см}^2$ [1,3]. Острые максимумы в $j(\omega)$ для Ar и Xe есть следствие *минимумов Рамзауэра* в сечении упругого рассеяния фотоэлектрона на атомах газа. Видно, что $j(\omega)$ увеличивается в максимуме примерно в 30-50 раз, достигая $4 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$.

Результаты недавних расчётов токов увлечения в атоме Ne приведены на Рис. 9.2 и 9.3 [4]. Оказалось, что зависимость от ω у тока увлечения $j(\omega)$ и параметра $\gamma(\omega)$ (см. раздел 5.2) для $2s$ и $2p$ электронов Ne очень близка, что совсем не очевидно из (9.1). Отметим, что усиление токов увлечения благодаря наличию дипольного и квадрупольного резонансов предсказано в [5] и [6], соответственно.

Тот факт, что под влиянием потока фотонов возникает направленное движение фотоэлектронов и ионов, означает, что на каждую из этих подсистем оказывается световое давление, механизм которого отличен от обыкновенного, связанного с упругим рассеянием фотона на отдельном атоме.

Предсказание тока увлечения ждет своей экспериментальной проверки. Измерение этого тока позволило бы получить информацию о недипольной части сечения фотоионизации и о сечении упругого рассеяния из одного эксперимента.

9.2. Фотоионизация двухатомных молекул.

Успех в использовании ПСФО для расчета сечений фотоионизации атомов стимулировал обобщение этого метода для расчета двухатомных молекул [7]. Первым шагом было создание комплекса программ для вычисления волновых функций основного состояния, а также возбужденных состояний дискретного и непрерывного спектров в молекулярном приближении ХФ. Уравнения ХФ для электронной системы двухатомных молекул имеют вид

$$\left[-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} + \sum_{j=1}^n a_{ij} J_{ij}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^n b_{ij} J_{ij}(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (9.3)$$

где Z_1 и Z_2 – заряды ядер, r_1 и r_2 – расстояния до этих ядер, n – число занятых орбиталей, $J_{ij}(\vec{r})$ представляют собой кулоновские интегралы

$$J_{ij}(\vec{r}) \equiv J_{ij}(\varphi_i(\vec{r}), \varphi_j(\vec{r})) = \int \varphi_i(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \varphi_j^*(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (9.4)$$

и значения недиагональных параметров ε_{ij} определяются из условий ортогонализации волновых функций

$$\int \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (9.5)$$

В случае молекулы с заполненными оболочками коэффициенты в уравнениях ХФ равны

$$a_{ij} = 2, \quad b_{ij} = 1, \quad \varepsilon_{ij} = 0 \quad (9.6)$$

Для наиболее эффективного учета симметрии молекулы расчеты проводились в вытянутых сфероидальных координатах, определяемых соотношениями

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}, \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (9.7)$$

Здесь R – межядерное расстояние, и φ – азимутальный угол, характеризующий поворот вокруг молекулярной оси. Ранее эти координаты использовались только для расчета волновых функций связанных состояний, в то время как процессы с участием электронов непрерывного спектра рассматривались обычно в одноцентровой сферической системе координат. В [7] все волновые функции представлены в виде

разложения по парциальным волнам в сфероидальных координатах. После того как получен необходимый набор хартри-фоковских волновых функций, решение уравнений ПСФО осуществлялось по такой же схеме, как и в сферических координатах. Это позволяет уменьшить число членов разложения, необходимых для достижения заданной точности при расчете фотопоглощения двухатомными молекулами по сравнению с аналогичным разложением в сферической системе координат. Как и в случае расчетов для атомов, волновые функции возбужденных состояний должны определяться в поле однократного иона, что соответствует учету части многоэлектронных корреляций (см. разделы 3.1, 3.2).

В качестве первого шага было рассчитано сечение фотоионизации молекулы водорода H_2 , для которой имеются надежные экспериментальные данные. На рис.9.4 представлены результаты наших расчетов как в приближении ХФ, так и в ПСФО [7,8], в сравнении с последними результатами измерений [9]. Как видно из рисунка, в приближении ХФ сечения в формах длины и скорости ((4.3), см. Раздел 4.1) заметно отличаются друг от друга и от эксперимента, в то время как в ПСФО получено хорошее согласие с экспериментом, а сечения в формах длины и скорости практически совпадают друг с другом. Ранее различными авторами было выполнено несколько расчетов для молекулы H_2 в ПСФО [10-12], однако ни в одном из этих расчетов такого согласия с экспериментом достигнуто не было из-за различных дополнительных приближений, таких как использование одноцентровых разложений, или использование ограниченного базиса хартри-фоковских волновых функций.

Представляет интерес рассмотреть парциальные сечения фотоионизации для различных конечных состояний электрона. На рис. 9.5 приведены результаты таких расчетов в ПСФО [8], из которых следует, что в $p\sigma$ парциальной волне имеется куперовский минимум, ранее никем не отмеченный. Этот факт интересен тем, что в атомах куперовские минимумы возникают только при ионизации оболочек, волновые функции которых имеют корни, в то время как $1s\sigma$ функция в молекуле H_2 корней не имеет. Благодаря этому куперовскому минимуму отношение сечений в π и σ каналах резко меняется в окрестности минимума, как это показано на рис. 9.6, в то время как в отсутствие куперовского минимума это отношение примерно постоянно и равно 2. В настоящее время существует метод измерения таких сечений при условии, что молекулярный ион диссоциирует достаточно быстро [13].

В последнее время появилась возможность измерять угловые распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных в пространстве молекул. В связи с этим представляет интерес изучить угловые распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных молекул H_2 как простейший пример. Расчеты проводились с помощью компактной формулы, записанной в фотонной системе координат следующим образом

$$I(\vec{p}, \vec{n}) = \sqrt{3}\sigma(\omega) \sum_{k,L,N} a_{LN}^k \sum_q \rho_{kq}^\gamma Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n}) \quad (9.8)$$

где \vec{p} - импульс электрона, \vec{n} - направление молекулярной оси, $Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n})$ - биполярные сферические гармоники, определяемые соотношением [14]

$$Y_{kq}^{LN}(\vec{p}, \vec{n}) = (-1)^{L-N+q} \sqrt{k} \begin{pmatrix} L & N & k \\ M_L & M_N & -q \end{pmatrix} Y_{LM_L}(\vec{p}) Y_{NM_N}(\vec{n}) \quad (9.9)$$

ρ_{kq}^γ - мультиполи состояний фотона, которые выражаются через параметры Стокса S_i следующим образом

$$\begin{aligned} \rho_{00}^\gamma &= \frac{1}{\sqrt{3}}, & \rho_{10}^\gamma &= \frac{S_3}{\sqrt{2}}, & \rho_{20}^\gamma &= \frac{1}{\sqrt{6}}, \\ \rho_{1\pm 1}^\gamma &= \rho_{2\pm 1}^\gamma = 0, & \rho_{2\pm 2}^\gamma &= -\frac{1}{2}(S_1 \mp iS_2). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Динамические параметры a_{LN}^k в (9.8) зависят от дипольных матричных элементов и даются уравнением

$$\begin{aligned} a_{LN}^k &= \frac{\sqrt{3}}{B} \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \sum_M \sqrt{\tilde{l}_1 \tilde{l}_2 \tilde{L} \tilde{N}} (i)^{l_2 - l_1} \exp[i(\delta_{l_1 m_1} - \delta_{l_2 m_2})] (-1)^{l_1 - m_1 - m_2 + k} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & k \\ m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & k & N \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \langle \varepsilon l_1 m_1 \| d_{m_1} \| 0 \rangle \langle 0 \| d_{m_2}^* \| \varepsilon l_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (9.11)$$

На рис. 9.7 приведены результаты расчетов угловых распределений фотоэлектронов в ПСФО для энергии фотона 20 эВ [8]. Там же приведена геометрия эксперимента, для которой выполнены расчеты.

Рассмотрены различные поляризации фотонов, циркулярная, линейная, а также неполяризованный свет. Из рисунков следует, что при поглощении линейно поляризованного света электроны вылетают преимущественно в направлении вектора поляризации фотона независимо от ориентации молекулярной оси. При поглощении неполяризованного света электроны вылетают почти изотропно в плоскости, перпендикулярной пучку фотонов, в которой расположен электрический вектор. Такое

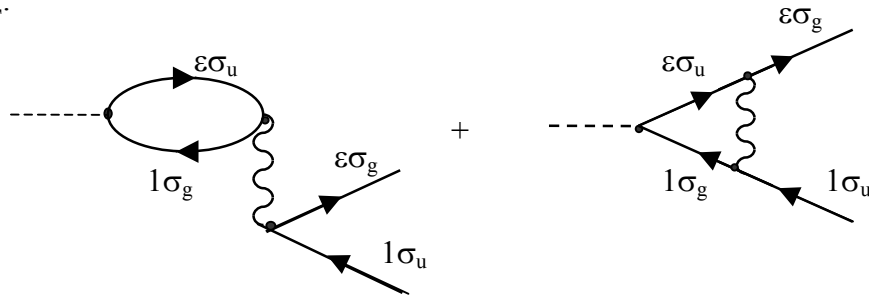
поведение угловых распределений обусловлено тем, что дипольные матричные элементы для переходов в $р\pi$ и $р\sigma$ состояния при этой энергии фотонов примерно равны, в то время как другие переходы слабы. Действительно, переходы в $р\sigma$ состояния дают основной вклад при поляризации света параллельной молекулярной оси, а переходы в $р\pi$ состояния - при поляризации света перпендикулярной молекулярной оси, и равенство соответствующих матричных элементов объясняет описанное выше поведение. Наконец, при поглощении циркулярно поляризованного света угловое распределение имеет главный максимум под углом, близким к 45 градусам к молекулярной оси.

Описанный выше метод был использован для расчета парциальных и полных сечений фотоионизации всех оболочек молекулы N_2 [15-16]. На рис. 9.8 приведено полное сечение фотоионизации валентных оболочек молекулы N_2 , рассчитанное в ПСФО [15], а также измеренное различными авторами: Wight et al [17], Cole et al [18], и Samson et al [19]. И здесь получено хорошее согласие с экспериментом. Не удалось лишь описать небольшой максимум, появляющийся при энергии фотонов около 23 эВ, который обусловлен двухэлектронными возбуждениями молекулы. Последние не могут быть учтены в рамках приближения ПСФО.

Аналогичный расчет был выполнен также для К-оболочек молекулы N_2 [16,20]. Наиболее известной особенностью фотоионизации К-оболочек в двухатомных молекулах является появление широкого резонанса за порогом ионизации, называемого резонансом формы, который отсутствует в спектрах фотоионизации атомных К-оболочек. Как было показано в работе [21], резонанс формы обусловлен рассеянием $р$ -волны, первоначально вылетающей при ионизации К-оболочки, сферически несимметричным молекулярным потенциалом. Считалось, что резонанс формы возникает только при ионизации $1\sigma_g$ оболочки, в то время как сечение фотоионизации $1\sigma_u$ оболочки остается гладким. Согласно одночастичным расчетам [21], в максимуме резонанса сечение фотоионизации $1\sigma_g$ оболочки на порядок превосходит сечение ионизации $1\sigma_u$ оболочки. Это позволяет предположить, что в окрестности резонанса формы многоэлектронные корреляции, обусловленные взаимодействием этих переходов, будут давать существенный вклад в сечение фотоионизации для слабого перехода. Расчеты [16] подтвердили такое предположение.

Взаимодействие между оболочками молекулы учитывалось так же, как это делалось для отдельного атома и описано в Разделе 3.2. Фейнмановские диаграммы,

представляющие корреляции между $1\sigma_g$ - и $1\sigma_u$ -оболочками молекулы N_2 в низшем порядке теории возмущений по кулоновскому взаимодействию, имеют, согласно (3.19), вид:



Так как релаксация остова играет обычно большую роль при ионизации К-оболочек, расчеты были выполнены в приближении ПСФО с использованием хартри-фоковских волновых функций конечных состояний, найденных в самосогласованном поле остова с дыркой в К-оболочке. Иначе говоря, расчеты проводились в рамках метода ОПСФО, описанного выше в Главе 3. Кроме того, ранее было показано [22], что колебательное движение заметно влияет на резонанс формы. Поэтому колебательное движение в основном состоянии молекулы также было учтено. С этой целью сначала вычислялись сечения фотоионизации в ПСФО для нескольких фиксированных межъядерных расстояний R , $\sigma(\omega, R)$. Затем для каждой энергии фотона ω производилось усреднение по межъядерным расстояниям с помощью соотношения

$$\sigma_{av}(\omega) = \int \chi_i^2(R) \sigma(\omega, R) dR, \quad (9.12)$$

где $\chi_i(R)$ есть колебательная функция начального состояния молекулы. Полученные таким способом парциальные сечения фотоионизации К-оболочек молекулы N_2 приведены на Рис.9.9 вместе с экспериментально измеренным полным сечением из [23]. Учет многоэлектронных корреляций привел к тому, что сечение ионизации $1\sigma_u$ оболочки выросло в резонансе в три раза, в то время как сечение ионизации $1\sigma_g$ оболочки слегка уменьшилось, так что они стали сопоставимы друг с другом по величине.

Из этого следует, что резонанс формы возникает не только в $1\sigma_u$ оболочке, как это считалось ранее, но одновременно в обеих К-оболочках. Ситуация здесь подобна эффекту взаимодействия внутри спинового дублета $3d_{5/2,3/2}$ в изолированном атоме, что обсуждалось в Разделе 4.5.

Измерить непосредственно парциальные сечения ионизации $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ оболочек по отдельности весьма трудно из-за их очень малого энергетического расщепления

(около 0.1 эВ). В работе [20] было показано, что большое сечение фотоионизации $1\sigma_u$ оболочки в резонансе косвенно подтверждается измерениями углового распределения фотоэлектронов, выбитых из ориентированных в пространстве молекул, которое не удается описать в одночастичном приближении. Наконец, совсем недавно в работе [24] удалось непосредственно измерить парциальные сечения ионизации $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ оболочек. Результаты этих измерений приведены на рис. 9.10 вместе с данными расчетов в ПСФО. Эксперимент подтверждает существование максимума в сечении ионизации $1\sigma_u$ оболочки, и отличие теории от эксперимента проявляется в основном лишь в отличии положения максимума резонанса формы.

Другим важным аспектом в исследованиях фотоионизации молекул явилось исследование угловых распределений фотоэлектронов с определенной ориентацией спина, выбитых из неориентированных (вращающихся) молекул [25]. Так как этот процесс характеризуется теми же тремя векторами, что и в атомах, угловое распределение описывается попрежнему уравнением (5.26), в котором, однако, параметры определяются другими, чем в атомах, уравнениями.

9.3. Фотоэмиссия из твердых тел

Результаты, полученные для изолированных атомов и молекул, оказались применимыми при исследовании фотоэмиссии из твердых тел, а также из атомов и молекул, адсорбированных поверхностью. Так, в работе [26] впервые было показано, что ориентированные молекулы любой структуры, в том числе двухатомные, обладают своего рода оптической активностью. Она проявляется в том, что поток фотоэлектронов, вылетающих под определенным углом, оказывается различным при поглощении правополяризованного и левополяризованного излучений. Это явление было названо Круговым Дихроизмом в Угловом Распределении (КДУР). В отличие от обычной оптической активности (кругового дихроизма в фотопоглощении), которая обусловлена интерференцией электрического и магнитного дипольных членов и вследствие этого мала, так что обычно наблюдается лишь при макроскопических толщинах образца, КДУР для ориентированных молекул возникает уже в электрическом дипольном приближении и потому не содержит малого параметра. Впоследствии было показано [27,28], что имеет место также Линейный Дихроизм в Угловом Распределении (ЛДУР), то есть разность между фотоэлектронными потоками под заданным углом при поглощении линейно поляризованного излучения двух

взаимно перпендикулярных поляризаций. Эти предсказания послужили основой для возникновения нового направления в изучении фотоэмиссии атомов и молекул, адсорбированных поверхностью, а также чистых поверхностей [29,30]. В частности, в работе [29] было продемонстрировано, что из измерений КДУР можно получить информацию об ориентации адсорбированной молекулы относительно направления нормали к поверхности. В случае фотоэмиссии из чистых поверхностей было предложено рассматривать фотоэмиссию из ориентированного кластера, состоящего из нескольких атомов и имеющего необходимую симметрию [31]. Такая модель позволяет качественно описать угловую зависимость фотоэлектронного тока от структуры поверхности.

Важным направлением в исследованиях ферромагнетиков стало измерение Магнитного Дихроизма в Угловом Распределении (МДУР) фотоэлектронов, открытого в 1990 г. [32]. МДУР есть разность между потоками фотоэлектронов, выбитых под заданным углом излучением определенной поляризации для двух противоположных (или взаимно перпендикулярных) направлений магнетизации образца. В работе [33] было впервые дано последовательное объяснение этого эффекта для промежуточных и внутренних оболочек на основе теории фотоионизации поляризованных атомов, развитой в [34]. В основе объяснения лежит предположение о том, что дырочное состояние, возникающее после ионизации, за счет обменного взаимодействия с незаполненной валентной оболочкой расщеплено по энергии на магнитные подуровни с различной проекцией полного момента на направление магнетизации. Вследствие этого соответствующая линия в фотоэлектронном спектре уширяется, и интенсивность различных магнитных подуровней зависит как от поляризации излучения, так и от направления магнетизации. Теория правильно воспроизводит все качественные особенности МДУР, обнаруженные экспериментально для циркулярно и линейно поляризованного излучения [35]. Более того, теория предсказывает существование МДУР при использовании неполяризованного излучения, что позднее было подтверждено экспериментально [36].

Рассмотрим более подробно описание МДУР. В его основе лежит уравнение для углового распределения фотоэлектронов, выбитых из поляризованных атомов [34]

$$I^j(\vec{k}, \vec{n}) = \sigma^j(\omega) \sqrt{3j} \sum_{k,L,N} \sum_{q,M,v} C_{kLN}^j \rho_{N0}^{\vec{n}} \rho_{kq}^{\gamma} \begin{pmatrix} k & L & N \\ q & M & v \end{pmatrix} Y_{LM}^*(\vec{k}) Y_{Nv}^*(\vec{n}) \quad (9.13)$$

Здесь \vec{n} - направление поляризации атома, $\rho_{N0}^{\vec{n}}$ – мультиполи состояний, описывающие поляризацию начального состояния атома, \vec{k} - направление вылета фотоэлектрона, C_{kLN}^j - безразмерные параметры, подобные параметру анизотропии β . Используя это уравнение, можно получить следующее выражение для МДУР при поглощении линейно поляризованного излучения (ЛМДУР) [33]

$$I_{\text{ЛМДУР}}^j(\vec{k}, \vec{n}) \equiv I^j(\vec{k}, \vec{n}) - I^j(\vec{k}, -\vec{n}) = \frac{3i}{4\pi} \sigma^j(\omega) \sqrt{2j+1} \times \\ C_{221}^j \rho_{10}^{\vec{n}} \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{q}) (\vec{q} [\vec{k} \times \vec{n}]) \pm [(\vec{k} \cdot \vec{q}) (k_x n_y + n_x k_y) - 2(\vec{n} \cdot \vec{q}) k_x k_y] \right\} \quad (9.14)$$

где \vec{q} – направление пучка света, \vec{n} – направление магнетизации образца. Система координат указана на рис. 9.11, знак \pm указывает на направление поляризации света, плюс соответствует s -поляризации, минус - p -поляризации (см. Рис. 9.11). Для s -поляризации света это уравнение дает нулевой ответ для МДУР для обоих направлений магнетизации \vec{n} и \vec{n}' , в соответствии с результатами измерений [36]. Для p -поляризации света при $\vec{n} \perp \vec{q}$ получаем

$$I_{\text{ЛМДУР}}^j = \frac{3i}{2\pi} \sigma^j(\omega) \sqrt{2j+1} C_{221}^j \rho_{10}^{\vec{n}} \sin \theta \cos \theta \quad (9.15)$$

где угол θ указан на рис. 9.11. Это выражение пропорционально ориентации дырочного состояния, определяемой мультиполем состояния $\rho_{10}^{\vec{n}}$.

В работе [37] был измерен магнитный дихроизм при поглощении s -поляризованного излучения для двух направлений магнетизации, параллельном и перпендикулярном поляризации излучения. Соответствующее теоретическое выражение имеет вид

$$I_{\perp}^j(\vec{k}, \vec{n}) \equiv [I^j(\vec{k}, \vec{n}) - I^j(\vec{k}, \vec{n}')]_{\vec{k} \perp \vec{n}} = -\frac{\sigma^j(\omega)}{4\pi} \sqrt{2j+1} \rho_{20}^{\vec{n}} \left[\frac{3}{\sqrt{2}} C_{202}^j + 3\sqrt{\frac{5}{7}} C_{222}^j + \frac{3}{2\sqrt{7}} C_{242}^j \right] \quad (9.16)$$

Эта формула была использована для расчета в конкретном случае фотоэмиссии из $3p_{3/2}$ подболочки Fe [33]. В расчете были использованы мультиполи состояний, приведенные в Таблице 9.1. Было также использовано предположение, что фотоэлектронный спектр можно представить как суперпозицию четырех лоренцианов равной интенсивности, соответствующих четырем магнитным подуровням $3p_{3/2}$ подболочки. Полученный таким способом ответ приведен на рис. 9.12 вместе с экспериментальными данными [37]. Как видно из рисунка, ответ оказался не только в качественном, но и в хорошем количественном согласии с экспериментом. Измерения МДУР позволяют исследовать доменную структуру поверхностей. В настоящее время

в различных странах ведутся работы по созданию фотоэлектронной микроскопии поверхностей на базе измерений МДУР и КДУР

Таблица 9.1. Мультиполи состояний для магнитных подуровней $np_{3/2}$ оболочек.

m_j	3/2	1/2	-1/2	-3/2
ρ_{00}^n	1/2	1/2	1/2	1/2
ρ_{10}^n	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{3}{2\sqrt{5}}$
ρ_{20}^n	1/2	-1/2	-1/2	1/2
ρ_{30}^n	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$-\frac{1}{2\sqrt{5}}$

9.4. Сечения фотоионизации и угловые распределения атомов внутри фуллереновой оболочки

Сравнительно недавно в лабораторных условиях были созданы новые атомоподобные объекты. Оказалось, что внутренняя пустая область фуллеренов, в особенности C_{60} , может быть заполнена различными атомами, практически любым элементом периодической таблицы Менделеева, образуя то, что называется *эндохедральным* атомом А и обозначается $A@C_{60}$. Несомненно, что в электронном рассеянии на $A@C_{60}$ и его фотоионизации велика роль многоэлектронных корреляций. Впечатляющей демонстрацией этого является наличие гигантского резонанса в самой молекуле C_{60} . Этот резонанс проявляется в виде мощного максимума, сила осциллятора которого составляет 170-180 единиц, в отличие от атомного гигантского резонанса в I, Xe, Cs и т.п., описанного в Разделе 4.2, составляющего 5-10 единиц.

Энергия гигантского резонанса фуллерена определяется в принципе решением уравнения (3.17), где суммирования проводятся соответственно по всем занятым и свободным состояниям всех атомов, входящих в C_{60} . Аналогично должен существовать и гигантский резонанс в $A@C_{60}$, который также описывается (3.17), но включает еще и состояния атома А. Программа подобного, достаточно аккуратного расчета, в котором фигурирует множество ядер и электронов, едва ли реалистична. С другой стороны, поскольку внутренняя полость C_{60} заметно больше, чем многие атомы, естественно в применении к $A@C_{60}$ задачу упростить, рассматривая по отдельности то, как оболочка C_{60} воздействует на А и меняет, к примеру, сечение его фотоионизации, и обратно, как

присутствие А, «распирая» C_{60} , меняет, к примеру, положение и ширину гигантского резонанса C_{60} .

В этом разделе сосредоточимся на первой из задач, а именно на том, как сказывается оболочка C_{60} на фотоионизации заключенного в ней атома А. Будет рассмотрено влияние фуллереновой оболочки на парциальные сечения фотоионизации, на дипольные и недипольные амплитуды переходов эндохedralного атома $A@C_{60}$. Расчеты, выполненные в ряде работ [38-49], показывают, что фуллереновая оболочка действует как резонатор, вызывая появление дополнительных резонансов (см. [44,48,49]), называемых *резонансами ограничения*, в полных сечениях эндохedralного атома $A@C_{60}$. Было обнаружено [48], что заключение атома водорода (или водородоподобных ионов) в C_{60} ведет к резонансной структуре в одном из недипольных параметров углового распределения фотоэлектронов.

Как отмечалось выше, описание взаимодействия электромагнитного излучения с фуллеренами является очень сложной теоретической проблемой, на порядки сложнее, чем расчет изолированного атома. Поэтому, чтобы иметь некоторую общую идею влияния фуллереновой оболочки на заключенный в ней атом, неизбежно использование приближений, значительно упрощающих рассмотрение. Эти упрощения облегчаются тем, что размер фуллереновой оболочки намного больше, чем радиус оболочек заключенного внутри атома. Поэтому в хорошем приближении волновая функция начального состояния атома $A@C_{60}$ может считаться такой же, как волновая функция изолированного атома А. Окружающие атомы углерода молекулы C_{60} должны быть учтены только при описании конечного состояния процесса фотоионизации через молекулярную волновую функцию сплошного спектра.

В дальнейшем сосредоточимся на фотоэлектроне с низкой энергией, т.е. с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$, (здесь k - импульс фотоэлектрона), которая порядка или больше, чем расстояние между атомами углерода С, образующими фуллереновую оболочку. В этом случае истинный потенциал C_{60} может быть хорошо аппроксимирован потенциалом сферической оболочки, образованной «размазанными» по сфере атомами углерода. Даже для фотоэлектронов с относительно высокими энергиями усредненный сферический потенциал оболочки фуллерена является неплохим приближением, хотя он и игнорирует эффекты молекулярного поля C_{60} , связанные, в частности, с отклонением от сферической симметрии [42,43]. Таким образом, при описании фотоионизации атома $A@C_{60}$ истинный потенциал фуллереновой оболочки заменяется

на сферически симметричный феноменологический потенциал $V(r)$. Он сконцентрирован на поверхности оболочки, и его параметры определяются экспериментальными данными для пустой фуллереновой оболочки.

Если длина волны фотоэлектрона λ порядка расстояния между соседними атомами С, она очевидно больше, чем толщина сферической оболочки, где $V(r) \neq 0$. Поэтому мы представим сферическую оболочку как имеющую нулевую толщину. Это позволяет определить волновую функцию сплошного спектра «сшиванием» внутреннего и внешнего решений уравнения Шредингера для фотоэлектрона на границе C_{60} . Здесь ситуация подобна ядерной физике, где рассеяние нуклона низкой энергии может быть описано логарифмической производной волновой функции в пределе $r \rightarrow 0$. Эта производная, в свою очередь, определяется энергией связи нуклона в дейтоне. [50]. В рассматриваемом здесь случае граничное условие волновой функции фотоэлектрона накладывается не при нуле, а на сфере с радиусом фуллерена R . Этот метод определения волновой функции эквивалентен представлению потенциала оболочки C_{60} как «потенциала пузырька» $V(r) = -V_0 \delta(r - R)$. Здесь R - радиус фуллерена, который берется из эксперимента, а V_0 - эффективная сила δ -потенциала, определяемая энергией сродства электрона с «пустой» молекулой C_{60} .

Как и любое упрощение, «потенциал пузырька» имеет свою ограниченную область применения. Но его использование целесообразно при описании электронных процессов, включающих C_{60} , для которых детали волновой функции внутри сферического слоя (где сконцентрированы атомы С) не важны. Среди этих процессов - фотоотрыв отрицательных ионов C_{60}^- [51], упругое рассеяние медленных электронов фуллеренами [52], резонансы «ограничения» в фотоионизации атомов $A@C_{60}$ [44,47] и другие. В этом разделе мы используем «потенциал пузырька», чтобы моделировать действительный потенциал и описать парциальные сечения фотоионизации $\sigma_{nl}^e(\omega)$, дипольные $\beta_{nl}^e(\omega)$ и недипольные $\gamma_{nl}^e(\omega)$ параметры в угловом распределении фотоэлектронов для nl подоболочки эндохедральных атомов.

Используемые формулы взяты из [44,46]. Здесь мы представляем необходимые основные результаты. Для атома A , расположенного в центре C_{60} оболочки, проблема расчета волновой функции электрона в сплошном спектре в одноэлектронном приближении сводится к решению одномерного уравнения Шредингера, в котором «потенциал пузырька» добавляется к потенциалу изолированного атома A . Очевидно,

что решения этого уравнения внутри и вне сферы радиуса R есть волновые функции изолированного атома A . Поэтому внутри потенциального пузырька волновая функция сплошного спектра $\chi_{kl'}(r)$ отличается только коэффициентом нормировки, зависящим от энергии фотоэлектрона $\varepsilon = \kappa^2 / 2$, от регулярного при $r \rightarrow 0$ решения $u_{kl}(r)$ уравнения Шредингера для свободного атома, т.е. $\chi_{kl'}(r) = T_l(k) u_{kl'}(r)$, где l' есть угловой момент фотоэлектрона, $l' = l + 1$. Вне δ -сферы функция $\chi_{kl}(r)$ есть линейная комбинация регулярного $u_{kl}(r)$ и нерегулярного $v_{kl}(r)$ решений уравнения. Коэффициенты линейной комбинации определяются условием «сшивания» волновых функций сферической оболочки при $r = R$. Дополнительный сдвиг фазы $\Delta_l(k)$ волновой функции, вызванный рассеянием фотоэлектрона на «потенциале пузырька», и коэффициенты $T_l(k)$ определяются условиями «сшивания» при $r = R$ с помощью следующих соотношений

$$\tan \Delta_l(k) = \frac{u_{kl}^2(R)}{u_{kl}(R)v_{kl}(R) - k / \Delta L} \quad (9.17),$$

$$T_l(k) = \cos \Delta_l(k) \left[1 - \tan \Delta_l(k) \frac{v_{kl}(R)}{u_{kl}(R)} \right]. \quad (9.18)$$

Здесь ΔL - разрыв логарифмической производной волновой функции при $r = R$, связанный с радиусом фуллерена R и электронным сродством I пустого C_{60} соотношением $\Delta L = -2V_0 = -\beta(1 + \coth \beta R)$, где $\beta = \sqrt{2I}$. Заметим, что в уравнении (9.17) мы учитываем, что вронскиан радиального уравнения Шредингера задается уравнением $W_{kl}(k) = u_{kl}(r)v'_{kl}(r) - u'_{kl}(r)v_{kl}(r) = k \neq 0$.

Пока размер атомной подоболочки меньше, чем размер C_{60} , матричные элементы для электронного перехода в сплошной спектр формируются около атома A , т.е. полностью внутри сферы C_{60} . Поэтому эти амплитуды совпадают с амплитудами соответствующих переходов в свободном атоме, за исключением множителя $T_l(k)$. Из-за связи между осцилляциями волновых функций внутри и вне сферы коэффициенты $T_l(k)$ имеют резонансный характер. Поэтому существуют резонансы в матричных элементах переходов для эндохернальных атомов, которые переходят в резонансы *ограничения* в полном сечении фотоионизации [44,46,48].

Выражения для всех этих характеристик могут быть получены просто из общих выражений для сечения, дипольных и недипольных параметров асимметрии для

свободных атомов [53,54], где необходимо только заменить дипольные $d_{l\pm 1}$ и квадрупольные $q_{l\pm 2,0}$ матричные элементы выражениями $d_{l\pm 1} \rightarrow T_{l\pm 1}d_{l\pm 1}$ и $q_{l\pm 2,0} \rightarrow T_{l\pm 2,0}q_{l\pm 2,0}$, соответственно, а фазовые сдвиги волновых функций фотоэлектронов для свободного атома $\delta_{l\pm 1}(k)$ и $\delta_{l\pm 2,0}(k)$ на суммы фаз: $\delta_{l\pm 1} \rightarrow \delta_{l\pm 1} + \Delta_{l\pm 1}$ и $\delta_{l\pm 2,0} \rightarrow \delta_{l\pm 2,0} + \Delta_{l\pm 2,0}$ соответственно.

Рассмотрим парциальное сечение фотоионизации nl оболочки. Оно равно сумме парциальных вкладов

$$\sigma_{n\ell}(\omega) = \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l+1}(\omega) + \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l-1}(\omega). \quad (9.19)$$

Пользуясь описанной выше процедурой, получаем выражение для сечения

$$\sigma_{n\ell}(\omega) = T_{l+1}^2 \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l+1}^A(\omega) + T_{l-1}^2 \sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l-1}^A(\omega). \quad (9.20)$$

Здесь $\sigma_{nl \rightarrow \varepsilon, l\pm 1}^A(\omega)$ суть *атомные* парциальные сечения фотоионизации, соответствующие переходам $nl \rightarrow \varepsilon, l \pm 1$, и определяемые формулой (4.1), а $T_{l\pm 1}$ даётся уравнением (9.18).

Аналогичным образом могут быть представлены и выражения для β , η , γ , имея в виду обсуждение конкретных расчетов, проведенных в [47,53].

Рассмотрим более подробно дипольный параметр $\beta_p(\omega)$, определяющий угловое распределение фотоэлектронов при фотоионизации p -атомных оболочек (для s оболочек $\beta(\omega)$ есть константа и равна 2), и недипольный параметр $\gamma_s(\omega)$, нетривиально вносящий вклад в дифференциальное сечение фотоионизации s оболочек. В этих случаях формула (5.2) приобретает вид

$$\beta_p = 2T_2d_2 \frac{[T_2d_2 - 2T_0d_0 \cos(\Delta_2 + \delta_2 - \Delta_0 - \delta_0)]}{[T_0^2d_0^2 + 2T_2^2d_2^2]}, \quad (9.21)$$

а вместо (5.16), в обозначениях (5.10) (см. [47]), имеем

$$\gamma_s = 6 \frac{\omega}{c} \frac{T_2}{T_1} \frac{q_2}{d_1} \cos(\Delta_2 + \delta_2 - \Delta_1 - \delta_1), \quad (9.22)$$

где T определяется уравнением (9.18). Так как параметры углового распределения фотоэлектронов включают интерференцию амплитуд различных угловых моментов, а не только сумму квадратов модулей, которая определяет парциальное сечение фотоионизации, то в зависимости этих параметров от энергии, и, следовательно, в

угловых распределениях фотоэлектронов, можно ожидать наличия более сложных резонансных структур, нежели в полных сечениях фотоионизации.

В качестве примера рассмотрим сечение фотоионизации $5s$ -электронов в $\text{Xe}@C_{60}$ [47]. Мы видели (см. рис. 4.17-4.18), что под действием соседних $5p^6$ и $4d^{10}$ электронов сечение $5s$ оболочки становится качественно отличным от своего ХФ поведения. Влияние оболочки C_{60} приводит к появлению в этом сечении дополнительного максимума, а также к заметной модификации двух других максимумов [47], что видно из рис.9.13.

Покажем теперь, как влияет оболочка C_{60} на параметры угловой анизотропии. При этом используем формулы (9.21) и (9.22) для исследования этих параметров в $\text{Ne}@C_{60}$, т.е. молекулы с атомом Ne, помещенным в центре потенциала пузырька. Роль ПСФО корреляций в Ne не очень велика. Поэтому ограничимся расчетом в рамках ХФ. Волновые функции свободного атома Ne в $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -состояниях и в сплошном спектре $u_{kl}(r)$ были вычислены в одноэлектронном приближении ХФ. Нерегулярные решения $v_{kl}(r)$ были вычислены при $r = 0$, как в [47,52], используя соотношение

$$v_{kl}(r) = u_{kl}(r)W_{kl}(k) \int \frac{dr}{u_{kl}^2(r)}. \quad (9.23)$$

Вычисленные результаты дипольных и недипольных параметров для фотоионизации атома Ne, заключенного в C_{60} оболочку, представлены на рис.9.14-9.16 [56]. Соответствующие параметры для свободного атома Ne также приведены на этих рисунках. Видно, что фуллереновая оболочка качественно меняет зависимость этих параметров от энергии фотоэлектрона. Для свободного атома Ne эти параметры слабо меняются с энергией, тогда как для атома $\text{Ne}@C_{60}$ картина существенно другая: появляется резонансная структура в зависимости этих параметров от энергии. Заметим, однако, что амплитуды резонансных пиков быстро уменьшаются с ростом энергии фотоэлектронов и почти исчезают, начиная с 60-70 eV.

Чисто физически, происхождение обнаруженных резонансов легко понять. Фотоэлектрон может уйти из атома непосредственно или рассеяться на оболочке C_{60} по пути наружу. Когда волны, представляющие эти два пути, оказываются одинаковыми по фазе, происходит резонансное усиление. Когда они в противофазе, имеет место деструктивная интерференция. В целом, происхождение этих «резонансов ограничения» такое же, как в случае возникновения протяженной тонкой структуры

(EXAFS) в фотопоглощении внутренними оболочками конденсированного вещества или твёрдых тел и в подобных сечениях в двухатомных (и других) молекулах.

Уменьшение амплитуд резонансной структуры с ростом энергии фотоэлектрона является следствием того, что по мере её увеличения сфера C_{60} становится всё более прозрачной для фотоэлектрона, уменьшая его отражение и, тем самым, интерференцию. Математически это выражается в том, что разрыв производной волновой функции фотоэлектрона, появляющийся под действием потенциала пузырька, уменьшается как $1/k$, где k - импульс фотоэлектрона.

Заметим, что резонансное поведение параметров асимметрии в угловом распределении фотоэлектронов из центрального атома в $M@C_{60}$, рассматриваемое в данном разделе, качественно объясняет наблюдаемые аномально большие значения недипольных параметров асимметрии в двухатомных молекулах (см в [56]). Действительно, рассмотрим фотоионизацию внутренних оболочек атома A в двухатомной молекуле AB , находящейся в газовой фазе, т.е. со случайной ориентацией молекулярных осей относительно вектора поляризации потока фотонов. Атом B остается нейтральным в этом процессе. Он считается произвольно помещенным на сфере с центром в ядре атома A и с радиусом, равным межатомному расстоянию в этой молекуле. В простейшем приближении, воздействие атома B на параметры фотоионизации атома A может быть описано введением сферически-симметричного потенциала, который представляет атом B "размазанным" равномерно по поверхности этой сферы с радиусом молекулы. Тогда ситуация становится в большой степени подобной обсуждаемой в случае эндохедрального атома. Для изолированного атома A отношение квадрупольного и дипольного матричных элементов, определяющих параметр γ , имеет величину порядка радиуса ионизованной атомной оболочки r_i . Для того же атома в молекуле это отношение, как видно из (9.21), умножается на отношение T_2 / T_1 поправок для квадрупольной и дипольной частей волновой функции фотоэлектрона. Значения T_2 и T_1 , которые определяются условиями отражения и рефракции волновой функции фотоэлектрона на потенциальной сфере, таковы, что их отношение может быть существенно больше единицы, как видно из Рис 9.15. Это резонансное усиление является качественным объяснением значительного роста недипольного параметра асимметрии, недавно наблюдаемого в молекуле N_2

Осцилляции дипольных и недипольных параметров угловой асимметрии, представленные здесь для Ne в $Ne@C_{60}$, являются, по-видимому, общей качественной чертой, свойственной любому эндокедральному атому. Поэтому экспериментальное исследование этих параметров асимметрии очень важно для обнаружения резонансов *ограничения*, которые могут оказаться очень важными для интерпретации результатов исследования молекул и конденсированных веществ методами фотоэлектронной спектроскопии.

9.5. Разрушение гигантского резонанса фуллереновой оболочкой

Значительный интерес представляет выяснение вопроса о том, как воздействует фуллереновая оболочка C_{60} на фотоионизацию гигантского резонанса в атоме Xe (см. раздел 4.1). Это особенно важно потому, что гигантский резонанс представляется специфически присущей именно атомной оболочке характеристикой процесса поглощения фотона атомом.

Чтобы провести расчёт сечения фотоионизации и углового распределения $4d$ -электронов в $Xe@C_{60}$, следует учесть факторы отражения оболочкой C_{60} (9.17) и (9.18) не только в одноэлектронных амплитудах, но и в ПСФО. Сами амплитуды модифицируются согласно соотношениям (5.14) и (5.28). В результате, для параметров угловой анизотропии получаем [57], вместо (5.3), (5.11) и (5.12)

$$\beta_{4d} = \frac{2[T_1^2 D_1^2 + 6T_3^2 D_3^2 - 18T_1 T_3 D_1 D_3 \cos(\delta_3 + \Delta_3 - \delta_1 - \Delta_1)]}{5(2T_1^2 d_1^2 + 3T_3^2 d_3^2)}, \quad (9.24)$$

$$\gamma_{4d} = -\frac{6}{35(2T_1^2 D_1^2 + 3T_3^2 D_3^2)} \times \{7T_1 D_1 [T_0 Q_0 \cos(\delta_0 + \Delta_0 - \delta_1 - \Delta_1) - T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_1 - \Delta_1)] + 3T_3 D_3 [T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_3 - \Delta_3) - 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_3 - \Delta_3)]\} \quad (9.25)$$

$$\eta_{4d} = -\frac{6}{35(2T_1^2 D_1^2 + 3T_3^2 D_3^2)} \{2T_1 D_1 [T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_1 - \Delta_1) - 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_1 - \Delta_1)] + T_3 D_3 [7T_0 Q_0 \cos(\delta_0 + \Delta_0 - \delta_3 - \Delta_3) - 8T_2 Q_2 \cos(\delta_2 + \Delta_2 - \delta_3 - \Delta_3) + 6T_4 Q_4 \cos(\delta_4 + \Delta_4 - \delta_3 - \Delta_3)]\} \quad (9.26)$$

где $D_{l\pm 1}$ и $Q_{l\pm 0,2}$ - модули дипольных и квадрупольных амплитуд, соответственно.

Результаты расчетов сечения, дипольных и недипольных параметров для фотоионизации и дипольной поляризуемости атома Xe , внедренного в оболочку C_{60} , $Xe@C_{60}$, представлены на рис. 9.17-9.20 [58]. Соответствующие параметры для

свободного атома Хе также приведены там для сравнения. Очевидно, что фуллереновая оболочка качественно меняет зависимость этих параметров от энергии фотоэлектрона. Она очень сильно воздействует на сечение, в результате чего гигантский резонанс в изолированном атоме преобразуется в четыре хорошо выраженных максимума в Хе@C₆₀, приведенных на рис. 9.17. Пятый максимум очень мал.

На рис. 9.18 приведен дипольный параметр $\beta_{4d}(\omega)$. Снова видны очень сильные изменения под воздействием оболочки C₆₀, а именно, четыре максимума вместо двух в свободном Хе, включая очень узкий около порога. Кривая для $\beta_{4d}(\omega)$ сильнее модифицирована, чем для сечения, так как включает произведение матричных элементов d_1 и d_3 и суммы квадратов модулей. На рис. 9.19 приведены недипольные параметры в виде обычно измеряемой комбинации $\gamma_{4d}^C(\omega) + 3\delta_{4d}^C(\omega)$, связанной с $\gamma_{4d}(\omega)$ из (9.25) и $\eta_{4d}(\omega)$ из (9.26) соотношениями (5.10). Видно, что оболочка C₆₀ меняет все эти параметры. Особенно выразительна модификация около порога, которая проявляется в появлении большого максимума вместо минимума. Остальная часть кривой изменяется примерно как $\beta_{4d}(\omega)$.

Чтобы прояснить эффект влияния оболочки C₆₀ на гигантский резонанс, полезно сравнить дипольные поляризуемости $\alpha_d^{(4d)}(\omega)$ для Хе и Хе@C₆₀ в области гигантского резонанса $\omega = 5.56 \div 13.45$ Ry. Используя формулу

$$\sigma_{4d}(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega), \quad (9.27)$$

которая следует из (4.50), вычисляем мнимую часть поляризуемости. Чтобы найти реальную часть $\alpha_d^{(4d)}(\omega)$, используем дисперсионное отношение:

$$\text{Re} \alpha_d^{(4d)}(\omega) \approx \frac{2}{\pi} \int_{I_{4d}}^{\infty} \frac{\omega' \text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' = \frac{c}{2\pi^2} \int_{I_{4d}}^{\infty} \frac{\sigma_{4d}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (9.28)$$

Здесь I_{4d} есть потенциал ионизации 4d электрона. Мы пренебрегли в (9.28) вкладом дискретных уровней, так как для 4d электронов и в свободном Хе, и в Хе@C₆₀ их силы осцилляторов очень малы. Рис. 9.20 представляет поляризуемость для обоих объектов, Хе и Хе@C₆₀. Значения $\text{Re} \alpha_d^{(4d)}(\omega)$ и $\text{Im} \alpha_d^{(4d)}(\omega)$ приведены на Рис. 20а, тогда как более информативные абсолютные значения $|\alpha_d^{(4d)}(\omega)|$ изображены на Рис. 20б. Заметим, что, несмотря на тот факт, что абсолютное значение Хе@C₆₀ в

рассматриваемой области частот в большей степени определяется атомами C_{60} вместо одиночного атома Хе, атомы углерода в области частот гигантского резонанса дают вклад, только медленно уменьшающийся с ростом ω . Что касается быстрых изменений поляризуемостей, они должны происходить целиком от атома Хе. Поэтому в принципе результаты наших расчетов поляризуемости могут быть проверены экспериментально.

Отметим, что в то время как сечение фотоионизации быстро меняется, площадь под соответствующими кривыми для Хе и Хе@ C_{60} почти та же, особенно в области частоты гигантского резонанса $\omega = 5.56 \div 13.45$ Ry. Действительно, вклад $4d$ электронов в правило сумм $S_{4d} = (c/2\pi^2) \int_{I_{4d}}^{\infty} \sigma_{4d}(\omega) d\omega$ равен 10.61 и 10.53 для свободного Хе и Хе@ C_{60} , соответственно. Эти значения очень близки друг к другу, подчеркивая, что оболочка C_{60} вызывает перераспределение $4d$ сечения, оставляя его полную площадь неизменной. Вычисленные значения очень близки к числу электронов в $4d$ оболочке, как и должно быть.

Заметим, что существенное изменение сечения и параметра угловой анизотропии, дипольных и недипольных параметров гигантского резонанса в Хе@ C_{60} по сравнению с Хе, не будет иметь место в случае другого гигантского резонанса, в Eu@ C_{60} . Для последнего $4d^{10}$ гигантский резонанс распадается с испусканием электронов из внешней подоболочки, т.е. относительно быстрых электронов, на которые не воздействует оболочка C_{60} . Экспериментальное подтверждение результатов, полученное для Хе@ C_{60} и выше упомянутое отличие для Eu@ C_{60} , имеет большое значение.

Литература к гл. 9

1. Амусья М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г. ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-32.
2. Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G. Phys. Lett. A. 1974. V. 47. P. 66-69.
3. Nuclear Matter: Hot and Cold, ed. J. Alster and D. Ashery / Amusia M.Ya., Baltenkov A.S. Tel Aviv: Tel Aviv University, 2000. P. 225-232.
4. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z., Nordgren J. Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052512.

5. Амусья М. Я., Долматов В. К. ЖЭТФ. 1980. V. 79. P. 1664-1670.
6. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К. Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 6. С. 1465-1467.
7. *Semenov S.K., Cherepkov N.A.* Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 375-380.
8. *Semenov S.K., Cherepkov N.A.* J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 1409-1422.
9. *Samson J.A.R., Haddad G.N.* J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. P. 277-279.
10. *Martin P.H.S., Rescigno T.N., McKoy V., Henneker W.H.* Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 496-499.
11. *Cacelli I., Moccia R., Rizzo A. J.* Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8742-8748.
12. *Schirmer J., Mertins F. J.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 3559-3571.
13. *Shigemasa E., Hayaishi T., Sasaki T., Yagishita A.* Phys. Rev A. 1993. V. 47. P. 1824-1829.
14. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента, М.: Физматгиз, 1983.
15. *Semenov S.K., Cherepkov N.A., Fecher G.H., Schönhense G.* Phys. Rev. A. 2000. V. 61. N. 032704
16. *Semenov S.K., Cherepkov N.A.* Phys. Rev A. 2002. V. 66. N. 022708.
17. *Wight G.R., Van der Wiel M.J., Brion C. E.* 1976. *J. Phys. B* **9**, 675.
18. *Cole B.E., Dexter R.N.* J. Phys. B. 1978. V. 11. P. 1011-1022.
19. *Samson J.A.R., Masuoka T., Pareek P.N., Angel G.C.* J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6128-6140.
20. *Cherepkov N.A., Semenov S.K., Hikosaka Y., Ito K., Motoki S., Yagishita A.* Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 250-253.
21. *Dehmer J.L., Dill D.* Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1167-1170.
22. *Dehmer J.L., Dill D., Wallace S.* Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1005-1008.
23. *Shigemasa E., Ueda K., Sato Y., Sasaki T., Yagishita A.* Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 2915-2926.
24. *Hergenhahn U., Kugeler O., Rudel A., Rennie E.E., Bradshaw A.M.* J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 5704-5708.
25. *Cherepkov N.A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L73-L78.
26. *Cherepkov N.A.* Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 344-348.
27. *Cherepkov N.A., Schönhense G.* Europhys. Lett. 1993. V. 24. P. 79-85.
28. *Cherepkov N.A.* Adv. At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 34. P. 207-248.

29. Westphal C., Bansmann J., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Braunstein M., McKoy V., Dubs R.L. Surf. Sci. 1991. V. 253. P. 205-219.
30. Bansmann J., Ostertag Ch., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Pavlychev A.A. Z. Phys. D. 1995. V. 33. P. 257-264.
31. Kuznetsov V.V., Cherepkov N.A., Raseev G. J. Phys.: Condensed Matter. 1996. V. 8. P. 10327-10345.
32. Baumgarten L., Schneider C.M., Petersen H., Schaefers F., Kirschner J. Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 492-495.
33. Cherepkov N.A. Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13813-13816.
34. Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Verbitskii V.A. J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phys 1995. V. 28. P. 1221-1239.
35. Rossi G, Sirotti F., Cherepkov N.A., Combet Farnoux F., Panaccione G. Solid State Commun. 1994. V. 9. P. 557-562.
36. Getzlaff M., Ostertag Ch., Fecher G.H., Cherepkov N.A., Schönhense G. Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 3030-3033.
37. Roth Ch., Rose H.B., Hillebrecht F.U., Kisker E. Solid State Commun. 1993. V. 86. P. 647-655.
38. Wendin G, Wästberg B. Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 14764-14775
39. Wästberg B, Wendin G. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 87. P. 124-135.
40. Frank O., Rost J.-M. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 271. P. 367-370.
41. Venuti M., Stener M., De Ati G., Decleva P. J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 4589-4592.
42. Decleva P., De Ati G., Fronzoni G., Stener M. J. Phys. B. 1999: V. 32. P. 4523-4533.
43. Baltenkov A.S. Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 203-213.
44. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Lakshmi P.A., Manson S.T. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. L239-L245.
45. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 1001-1007.
46. Baltenkov A.S. J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 2745-2756.
47. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Becker U. Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 012701.
48. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 2000. V. 33, P. 2279-2285.
49. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T. J. Phys. B. 2000. V. 33. P. L275-L278.
50. Bethe H.A., Morrison P. Elementary Nuclear Theory. N.-Y.: Wiley, London: Chapman & Hall, 1956.
51. Lohr L.L., Blinder S.M. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 198. P. 100

52. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Krakov B.G.* Phys. Lett. A. 1998. V. 243. P. 99-102.
53. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052506 (и ссылки в ней).
54. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V.* Computation of Atomic Processes. Bristol, Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 1997.
55. *Cooper J.W.* Phys. Rev. A. 1993. V. 47. P. 1841-1851.
56. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Dolmatov V.G., Felfli Z., Msezane M.Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. 70. N. 023201-1-5
57. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005. V. 38. P. L169-173.

Литература к гл. 9

1. Амусья М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г. ЖЭТФ. 1975. Т. 68. С. 28-32.
2. Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G. Phys. Lett. A. 1974. V. 47. P. 66-69.
3. Nuclear Matter: Hot and Cold, ed. J. Alster and D. Ashery / Amusia M.Ya., Baltenkov A.S. Tel Aviv: Tel Aviv University, 2000. P. 225-232.
4. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z., Nordgren J. Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052512.
5. Амусья М. Я., Долматов В. К. ЖЭТФ. 1980. V. 79. P. 1664-1670.
6. Амусья М. Я., Долматов В. К., Иванов В. К. Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 6. С. 1465-1467.
7. Semenov S.K., Cherepkov N.A. Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. P. 375-380.
8. Semenov S.K., Cherepkov N.A. J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 1409-1422.
9. Samson J.A.R., Haddad G.N. J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. P. 277-279.
10. Martin P.H.S., Rescigno T.N., McKoy V., Henneker W.H. Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. P. 496-499.
11. Cacelli I., Moccia R., Rizzo A. J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8742-8748.
12. Schirmer J., Mertins F. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 3559-3571.
13. Shigemasa E, Hayaishi T, Sasaki T, Yagishita A. Phys. Rev A. 1993. V. 47. P. 1824-1829.
14. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента, М.: Физматгиз, 1983.
15. Semenov S.K., Cherepkov N.A., Fecher G.H., Schönhense G. Phys. Rev. A. 2000. V. 61. N. 032704
16. Semenov S.K., Cherepkov N.A. Phys. Rev A. 2002. V. 66. N. 022708.
17. Wight G.R., Van der Wiel M.J., Brion C. E. 1976. J. Phys. B **9**, 675.
18. Cole B.E., Dexter R.N. J. Phys. B. 1978. V. 11. P. 1011-1022.
19. Samson J.A.R., Masuoka T., Pareek P.N., Angel G.C. J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 6128-6140.
20. Cherepkov N.A., Semenov S.K., Hikosaka Y., Ito K., Motoki S., Yagishita A. Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 250-253.
21. Dehmer J.L., Dill D. Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 1167-1170.
22. Dehmer J.L., Dill D., Wallace S. Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 1005-1008.

23. *Shigemasa E., Ueda K., Sato Y., Sasaki T., Yagishita A.* Phys. Rev. A. 1992. V. 45. P. 2915-2926.
24. *Hergenhahn U., Kugeler O., Rudel A., Rennie E.E., Bradshaw A.M.* J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 5704-5708.
25. *Cherepkov N.A.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1981. V. 14. P. L73-L78.
26. *Cherepkov N.A.* Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 344-348.
27. *Cherepkov N.A., Schönhense G.* Europhys. Lett. 1993. V. 24. P. 79-85.
28. *Cherepkov N.A.* Adv. At. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 34. P. 207-248.
29. *Westphal C., Bansmann J., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Braunstein M., McKoy V., Dubs R.L.* Surf. Sci. 1991. V. 253. P. 205-219.
30. *Bansmann J., Ostertag Ch., Getzlaff M., Schönhense G., Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Pavlychev A.A.* Z. Phys. D. 1995. V. 33. P. 257-264.
31. *Kuznetsov V.V., Cherepkov N.A., Raseev G.* J. Phys.: Condensed Matter. 1996. V. 8. P. 10327-10345.
32. *Baumgarten L., Schneider C.M., Petersen H., Schafers F., Kirschner J.* Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. P. 492-495.
33. *Cherepkov N.A.* Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13813-13816.
34. *Cherepkov N.A., Kuznetsov V.V., Verbitskii V.A.* J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phys 1995. V. 28. P. 1221-1239.
35. *Rossi G., Sirotti F., Cherepkov N.A., Combet Farnoux F., Panaccione G.* Solid State Commun. 1994. V. 9. P. 557-562.
36. *Getzlaff M., Ostertag Ch., Fecher G.H., Cherepkov N.A., Schönhense G.* Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. P. 3030-3033.
37. *Roth Ch., Rose H.B., Hillebrecht F.U., Kisker E.* Solid State Commun. 1993. V. 86. P. 647-655.
38. *Wendin G., Wästberg B.* Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 14764-14775
39. *Wästberg B., Wendin G.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1994. V. 87. P. 124-135.
40. *Frank O., Rost J.-M.* Chem. Phys. Lett. 1997. V. 271. P. 367-370.
41. *Venuti M., Stener M., De Ati G., Decleva P.* J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 4589-4592.
42. *Decleva P., De Ati G., Fronzoni G., Stener M.* J. Phys. B. 1999: V. 32. P. 4523-4533.
43. *Baltenkov A.S.* Phys. Lett. A. 1999. V. 254. P. 203-213.
44. *Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Lakshmi P.A., Manson S.T.* J. Phys. B. 1999. V. 32. P. L239-L245.
45. *Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T.* J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 1001-1007.

46. *Baltenkov A.S.* J. Phys. B. 1999. V. 32. P. 2745-2756.
47. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Becker U.* Phys. Rev. A. 2000. V. 62. N 012701.
48. *Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T.* J. Phys. B. 2000. V. 33, P. 2279-2285.
49. *Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S.T.* J. Phys. B. 2000. V. 33. P. L275-L278.
50. *Bethe H.A., Morrison P.* Elementary Nuclear Theory. N.-Y.: Wiley, London: Chapman & Hall, 1956.
51. *Lohr L.L., Blinder S.M.* Chem. Phys. Lett. 1992. V. 198. P. 100
52. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Krakov B.G.* Phys. Lett. A. 1998. V. 243. P. 99-102.
53. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* Phys. Rev. A. 2001. V. 63. N. 052506 (и ссылки в ней).
54. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V.* Computation of Atomic Processes. Bristol, Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 1997.
55. *Cooper J.W.* Phys. Rev. A. 1993. V. 47. P. 1841-1851.
56. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Dolmatov V.G., Felfli Z., Msezane M.Z.* Phys. Rev. A. 2004. V. 70. N. 023201-1-5
57. *Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Msezane A.Z.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005. V. 38. P. L169-173.

10. Структура металлических кластеров и фотопоглощение в них.

10.1. Модель желе.

Разработанные и описанные выше теоретические подходы применялись и к исследованию электронной структуры кластеров – образований, состоящих из N атомов или молекул вещества, причем число N меняется от единиц до десятков и нескольких тысяч. Среди кластеров простых веществ особое место занимают так называемые *металлические кластеры*. Пристальное внимание к этим объектам объясняется особенностями их электронной структуры, с одной стороны, а с другой – относительной простотой их получения для экспериментальных исследований [1,2]. Началом современного этапа исследований в области физики металлических кластеров можно считать открытие оболочечной электронной структуры у кластеров щелочных и редкоземельных металлов, которая во многом напоминает оболочечную структуру атомных ядер [3]. Эта особенность, как и многие другие необычные свойства кластеров, определялась поведением валентных электронов металла, которые покидают свои атомы, делокализуются и образуют зону проводимости.

Наиболее простая и распространенная модель металлических кластеров – модель “желе” [3], суть которой состоит в том, что кластер, содержащий N атомов, принято рассматривать как две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов остова. Обобществленные валентные электроны движутся в среднем поле, создаваемом всеми ионами кластера. В первом приближении можно не учитывать сложную ионную структуру остова кластера, заменив входящие в него положительные ионы усредненным фоном положительного заряда и считая распределение заряда $n(r)$ однородным и сферически-симметричным. В простейшем случае можно использовать потенциал, создаваемый равномерно заряженным шаром радиуса R , который зависит от расстояния до центра шара r следующим образом:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{N}{2R} \left(3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right), & r \leq R \\ \frac{N}{r}, & r > R \end{cases} \quad (10.1)$$

Для одновалентных щелочных металлов число делокализованных электронов равно числу атомов в кластере N . Поэтому N определяет полный заряд шара, а радиус кластера R рассматривается как параметр теории и меняется в зависимости от числа

содержащихся в нем атомов N по закону $R = r_s N^{1/3}$, где r_s - среднее расстояние между атомами в объемном металле.

В рамках модели желе были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров [2]. Учет взаимодействия между электронами в приближении ХФ был впервые проведен в [4] и несколько позднее в [5,6]. Эти расчеты позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с “магическими” числами атомов, при которых энергия связи кластера особо велика. Эти “магические” числа, равные $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, соответствуют заполнению электронных оболочек в ХФ поле кластера:

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10} 1h^{22} \dots,$$

где числа $1, 2, \dots$ - обозначают радиальное квантовое число n_r , буквы s, p, d, f, g, h, \dots - соответствуют орбитальным квантовым числам $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Вычисления одноэлектронных волновых функций и энергий проводилось путем решения системы ХФ уравнений (3.1), в которых вместо кулоновского потенциала ядра подставлялся потенциал равномерно заряженного шара (10.1). На рис.10.1 представлены результаты расчетов полной энергии связи кластеров, приходящейся на один атом, в рамках приближения ХФ для электронной системы и модели желе для остова. На графике отчетливо видны минимумы в энергии связи, соответствующие кластерам с заполненными оболочками. Отметим, что использование более сложных видов параметрического потенциала вместо (10.1), например потенциала Вудса-Саксона, не приводило к новым качественным изменениям в энергиях связи и электронной плотности [5,6].

Для примера на рис.10.2 показана рассчитанная электронная плотность в кластере натрия Na_{20} . При этом радиус заряженного шара – кора кластера – выбран, исходя из объемной плотности твердого натрия, и равен $R \approx 9.2 \text{ a.u.}$

Меняя радиус кластера R в (10.1) (радиус положительно заряженного остова), можно получить зависимость полной энергии системы от размера кластера и найти наиболее устойчивое состояние. Оказалось, что наиболее устойчивое состояние соответствует ионной плотности, близкой или равной плотности ионов щелочных металлов в объемном материале. Однако, рассматривая зависимость полной энергии от радиуса R как потенциальное поле, в котором находится ионный остов, можно получить адиабатический спектр монополярных (размерных) колебаний кластера. Очевидно. Что эти колебательные моды могут возбуждаться при увеличении

температуры кластера. Эти вычисления были проделаны в работе [6], получены амплитуды монопольных колебаний и приведены оценки неопределенности кластерных размеров и положения одноэлектронных уровней при различных температурах.

В целом нужно отметить, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них может существенно отличаться от формы заряженного шара, особенно для кластеров с небольшим числом атомов.

10.2. Оптимизированная модель желе.

В ряде наших работ [7-9] была также предложена беспараметрическая модель – оптимизированная модель желе (ОМЖ), в которой распределение положительного заряда остова, как и обобществленных электронов, определялось, исходя из требования минимума полной энергии кластера. Для определения оптимального распределения плотности заряда кластерного остова использован вариационный метод. Минимум полной энергии кластера достигается при локальном равенстве потенциалов, создаваемых положительным и отрицательным зарядами. Численные расчеты электронной структуры выполнены для кластеров щелочных металлов в приближении Хартри-Фока.

В отличие от традиционной модели “желе” с заданным, на основе качественных соображений, распределением положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$ идея ОМЖ основана на самосогласованном решении задачи многих тел для взаимодействующих между собой электронов и положительного фона при условии абсолютного минимума полной энергии E_{tot} кластера.

При этом необходимо совместно решить две задачи: расчет многоэлектронной волновой функции во внешнем поле, и расчет самого внешнего поля, создаваемого положительным зарядом с неизвестным заранее распределением $\rho_{core}(\vec{r})$, которое обеспечивает минимум полной энергии системы.

С помощью двойной вариационной процедуры в работах [7,8] получено условие абсолютного минимума полной энергии системы E_{tot} , при котором, как будет показано ниже, потенциалы положительного и отрицательного зарядов полностью компенсируют друг друга. При этом одинаковый, например, чисто кулоновский характер ион-ионного и ион-электронного взаимодействий в кластере приводит к

условию локальной электронейтральности в системе [7]. Это условие приводит к нелинейности как в уравнении Шредингера для многоэлектронной волновой функции, так и в системе уравнений Хартри-Фока при использовании одночастичного приближения для системы делокализованных электронов. Таким образом, электронные волновые функции и энергии и “оптимальная” функция распределения плотности положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$ получаются в результате численного решения системы связанных нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Оказалось, что полная энергия кластера, и, следовательно, его стабильность, сильно зависят не только от учета нелокального межэлектронного взаимодействия и распределения положительного заряда, но и от характера взаимодействия между ионами остова и электронами, например, от наличия экранирования ион - электронного и ион - ионного кулоновского взаимодействия.

Полная энергия кластера, согласно модели “желе”, складывается из полной энергии делокализованных электронов E_{el} , движущихся во внешнем поле $U(\vec{r})$, и потенциальной энергии распределенного положительного заряда E_{core} . Последнюю, пренебрегая движением частиц остова, можно считать чисто электростатической [3,6] и записать через плотность распределения положительного заряда $\rho_{core}(\vec{r})$:

$$E_{core} = \frac{1}{2} \int \rho_{core}(\vec{r}) U(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10.2)$$

(здесь и далее интегрирование производится по всему объему кластера).

Полная энергия электронной системы в основном состоянии равна

$$E_{el} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle, \quad (10.3)$$

где Ψ - нормированная на единицу полная волновая функция электронной системы, удовлетворяющая принципу Паули, \hat{H}_{el} - гамильтониан системы электронов в поле $U(\vec{r})$:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - U(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j} V_{el}(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (10.4)$$

где V_{el-el} - потенциал межэлектронного взаимодействия (в общем случае не обязательно чисто кулоновский $V_{el}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-1}$).

При определении условия минимума полной энергии кластера предположим, что потенциал взаимодействия $V(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ между двумя любыми точечными единичными

зарядами в системе зависит только от расстояния между ними, причем монотонно убывает при удалении зарядов и стремится к нулю на бесконечности:

$$V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \xrightarrow{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} 0. \quad (10.5)$$

Следует отметить, что данное предположение упрощает реальную картину, поскольку при этом пренебрегается возможными нелокальными эффектами при взаимодействии с участием электронов внутренних оболочек атомов кора.

В потенциале взаимодействия двух единичных точечных зарядов можно выделить чисто кулоновский множитель V_{Coul} и некоторую ограниченную функцию K (неотрицательную во всей области определения), учитывающую, в частности, эффект экранирования:

$$V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{K(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{\varepsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (10.6)$$

здесь коэффициент ε играет роль диэлектрической проницаемости среды. Потенциал заряда с некоторой произвольной функцией распределения плотности $\rho(\vec{r})$ при условии, что потенциал взаимодействия точечных зарядов зависит только от относительного расстояния (10.6), запишем в обычном виде

$$U(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') V(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = \int \rho(\vec{r}') V(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}'. \quad (10.7)$$

Условие минимума свободной энергии системы F в равновесном состоянии при нулевой температуре эквивалентно требованию минимума полной энергии E_{tot} , что для электронейтрального кластера сводится к определению условий стационарности функционала [6]

$$G\{\Psi, \Psi^*, \rho\} = E_{tot}\{\Psi, \Psi^*, \rho\} - \mu \langle \Psi^* | \Psi \rangle - \lambda \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (10.8)$$

относительно малых вариаций $\delta\Psi^*(\vec{r})$ и $\delta\rho(\vec{r})$, где μ и λ - произвольные множители Лагранжа. Последние два слагаемых связаны с нормировкой волновой функции и с сохранением полного заряда остова для электронейтральной системы [6]. Выражение (10.8) с учетом (10.2), (10.3) и (10.7) может быть переписано в виде

$$G\{\Psi, \rho\} = \langle \Psi^* | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') V_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' - \mu \langle \Psi^* | \Psi \rangle - \lambda \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (10.9)$$

где $V_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия двух единичных точечных зарядов положительного кора.

Таким образом, необходимо найти решение системы вариационных уравнений [7,8]:

$$\frac{\delta G(\Psi, \Psi^*, \rho)}{\delta \Psi^*} = 0 \quad (10.10a)$$

$$\frac{\delta G(\Psi, \Psi^*, \rho)}{\delta \rho} = 0 \quad (10.10b)$$

Первое из уравнений (10.10a) приводит к обычному уравнению Шредингера для полной волновой функции системы электронов $\Psi(x)$ в поле потенциала (10.7):

$$\hat{H}_{el} \Psi(X) = E_{el} \Psi(X), \quad (10.11)$$

где $X = \{x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N\}$, $x_i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$ - совокупность координат и спинов всех N электронов, E_{el} - полная электронная энергия системы, идентичная множителю Лагранжа μ в (10.8) и (10.9), \hat{H}_{el} - гамильтониан (10.4), который с учетом (10.7) можно записать в виде:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} - \int \rho(\vec{r}') V(|\vec{r}_i - \vec{r}'|) d\vec{r}' \right) + \sum_{i,j} V_{el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (10.12)$$

где $\rho(\vec{r}) \equiv \rho_{core}(\vec{r})$ - неизвестная *a priori* функция распределения плотности положительного заряда, $V(\vec{r}_i, \vec{r}') \equiv V_{ion-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}'|)$ - потенциал взаимодействия i -го электрона с элементарным точечным зарядом положительного кора.

Уравнение (10.10b) связывает электронную плотность и плотность заряда “желе” в состоянии абсолютного минимума полной энергии:

$$0 = \int d\vec{r}' \delta \rho(\vec{r}') \left(- \sum_i \int |\Psi(X)|^2 V_{ion-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}'|) dX + \int \rho_{core}(\vec{r}) V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r} \right), \quad (10.13)$$

что для произвольной вариации плотности положительного заряда выполняется при равенстве нулю выражения в скобках. С учетом (10.7) уравнение (10.13) можно переписать в виде

$$\int \delta \rho(\vec{r}') (U_{ion-el}(\vec{r}, \vec{r}') - U_{ion-ion}(\vec{r}, \vec{r}')) d\vec{r}' = 0, \quad (10.14)$$

где U_{ion-el} - электростатический потенциал, создаваемый суммарным электронным зарядом при взаимодействии с единичным зарядом остова в точке \vec{r} , $U_{ion-ion}$ - потенциал взаимодействия распределенного положительного заряда с самим собой.

Таким образом, основной вывод состоит в том, что “оптимальное” распределение заряда “желе” таково, что потенциалы положительного и полного электронного зарядов взаимно компенсируют друг друга - условие *локальной эквипотенциальности* системы в состоянии абсолютного минимума полной энергии: $U_{ion-el}(\vec{r}) = U_{ion-ion}(\vec{r})$. При этом распределение положительного заряда, соответствующее минимуму полной энергии системы, в общем случае, согласно (10.7) и (10.13) может быть определено путем решения обратной задачи относительно интересующей нас функции $\rho_{core}(\vec{r}')$:

$$\int \rho_{core}(\vec{r}') V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' = U_{ion-el}(\vec{r}), \quad (10.15)$$

где потенциал $U_{ion-el}(\vec{r}')$ определялся бы, в соответствии с (10.7), из распределения электронной плотности $|\Psi(X)|^2$, найденного в результате согласованного с (10.15) решения уравнения Шредингера:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \int \rho_{core}(\vec{r}') V_{ion-el}(|\vec{r}' - \vec{r}_i|) d\vec{r}' \right) \Psi(X) + \\ & + \left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{el-el}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right) \Psi(X) = E_{el} \Psi(X) \end{aligned} \quad (10.16)$$

Самосогласованность системы (10.15-10.16) приводит к нелинейности уравнения для полной волновой функции, причем даже в случае системы из одного электрона в поле положительного заряда. В этом отличие ОМЖ от традиционной модели “жесткого” остова с заданным распределением плотности заряда $\rho_{core}(\vec{r})$, когда уравнение (10.11) линейно относительно волновой функции $\Psi(X)$.

В случае одинаковых потенциалов взаимодействия элементарных точечных зарядов $V_{ion-el}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ и $V_{ion-ion}(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ для нейтральных кластеров, т.е. когда заряд кора равен полному заряду делокализованных электронов, $\int \rho_{core}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, уравнение (10.13) приводит к условию *локальной электронейтральности* системы [8], т.е. “оптимальная” плотность положительного заряда равна полной электронной плотности в каждой точке объема кластера:

$$\rho_{core}(\vec{r}) = \sum_i \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(X)|^2 dX \quad (10.17)$$

Такое нелинейное динамическое взаимодействие электронов с частицами кластерного остова аналогично поляронным эффектам в твердом теле, где подобная ситуация возникает в системе с одним электроном. В рассматриваемом случае металлических кластеров мы имеем дело с многоэлектронной системой.

Рассмотрим многоэлектронную систему в приближении ХФ. При условии равенства потенциалов ион - электронного и межэлектронного взаимодействия (например, при наличии только чисто кулоновских сил в системе $V_{ion-el}(\vec{r}, \vec{r}') = V_{el-el}(\vec{r}, \vec{r}') = |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1}$) в случае “оптимального” распределения плотности “желе” хартриевские члены прямого кулоновского взаимодействия полностью компенсируются членами, описывающие взаимодействие с положительным зарядом, от которых остается только слагаемое, соответствующее “самодействию” электрона [7]. Тогда уравнения Хартри-Фока могут быть переписаны в виде:

$$-\frac{\Delta}{2} \phi_i(x) - \sum_j \phi_j(x) \int \phi_j^*(x') \phi_i(x') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' = E_i \phi_i(x), \quad (10.18)$$

где сохраняется лишь только нелокальный обменный потенциал Фока [ср. с (3.1)]. Таким образом, получается система нелинейных интегро-дифференциальных уравнений для определения одночастичных волновых функций электронов, связанных нелокальным обменным взаимодействием, включая самодействие.

В рамках ОМЖ были проведены расчеты структуры кластеров при одинаковом виде потенциалов взаимодействия элементарных точечных зарядов, аналогичные проведенным по традиционной модели желе. Электронная подсистема рассматривалась в приближении ХФ.

Вычисления показали, что учет взаимодействия электронной системы с нескомпенсированным зарядом положительного остова в рамках ОМЖ модели приводит к существенным изменениям в электронной структуре кластера. В первую очередь это проявляется в перераспределении плотности зарядов в объеме кластера в результате “оптимизации”, приводящей к локальной электронейтральности системы. Таким образом, происходит формирование внутренней структуры желеобразного кора, в результате чего положительный заряд оказывается распределенным по объему неравномерно, образуя области минимумов и максимумов, соответствующих равновесным положениям ионов в решетке многоатомного кластера. При этом

неизбежно изменяются и другие физические параметры “оптимальной” системы по сравнению с данными расчетов, полученными на основе модели с равномерно-заряженным кором, в частности, происходит существенная перестройка электронных Хартри-Фоковских уровней [7], в особенности у кластеров с полностью заполненными электронными оболочками. На рис. 10.1 представлена зависимость полной энергии на один атом E_{tot}/N от числа атомов в кластере, рассчитанная в приближении Хартри-Фока в сравнении для двух моделей при условии рассмотрения только кулоновских сил (т.е. $K(r) \equiv 1$, $\epsilon = 1$) в сферически-симметричной системе. На графике отчетливо видны “магические” числа [1-3], соответствующие наиболее устойчивым конфигурациям кластеров с замкнутыми электронными оболочками, причем для некоторых N , например $N=40$ ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6$) и $N=68$ ($1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^6 1g^{18} 2d^{10}$), минимумы полной энергии значительно более ярко выражены. Разность полных энергий кластеров с ОМЖ остовом и с равномерным распределением фона в приближении равномерно заряженного шара (модель МЖ) $(E_{tot}^{OMЖ}(N) - E_{tot}^{МЖ}(N))/N$ в случае чисто кулоновского межчастичного взаимодействия остается приблизительно постоянной и составляет около 0.1 eV/atom . На рис. 10.2 приведено распределение ОМЖ плотности для кластера с $N = 20$.

Зависимость среднего радиуса $\langle r \rangle = \sum_i \langle \phi_i^* | \vec{r} | \phi \rangle$ от числа атомов N [7] также существенно меняется при переходе от МЖ к ОМЖ модели. Если радиус кластера по стандартной модели желе увеличивается монотонно с числом атомов в кластере как $\sim N^{1/3}$ (пунктирная кривая на рис. 10.3), то в оптимизированной модели наблюдаются особенности при заполнении электронных оболочек (сплошная кривая): появляются точки локальных минимумов при $N = 8, 20, 40, 58, 92, \dots$. Таким образом, кластеры с замкнутыми электронными оболочками, сферическая симметрия которых подтверждена экспериментально и согласуется с расчетами в рамках сфероидальной модели ядра, в результате модуляции положительного желе электронной плотностью образуют более компактную систему. В целом размер кластеров в рамках ОМЖ модели несколько больше, чем в обычной “желе” модели, т.е. они представляют более рыхлую структуру с меньшей полной энергией. При этом происходит усиление “оболочечного эффекта” по сравнению с МЖ моделью из-за перераспределения положительного заряда остова, который также приобретает оболочечную структуру,

что проявляется в появлении “магических чисел” в зависимости $\langle r \rangle$ как функции числа атомов N .

Отметим также, что обнаружено сильное влияние эффекта экранирования межчастичного взаимодействия на устойчивость системы и существенная зависимость электронной структуры от распределения положительного фона [8-10].

В качестве потенциала взаимодействия точечных зарядов (10.6) при проведении численных расчетов был взят экранированный кулоновский потенциал, т.е. множитель в числителе выбирался равным $K(r) = \exp(-\alpha r)$, и тогда имеем:

$$V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \equiv V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{\exp(-\alpha r)}{\epsilon r} = \frac{\exp(-r/D)}{\epsilon r}. \quad (10.19)$$

где $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $D = \alpha^{-1}$ - радиус экранирования. При этом в процессе решения параметры потенциалов ион - электронного и ион - ионного взаимодействий принимались одинаковыми: $\epsilon_{ion-ion} = \epsilon_{ion-el}$ и $\alpha_{ion-ion} = \alpha_{ion-el}$, что, согласно (10.13), приводит к условию локальной электронейтральности в “оптимальной” системе. Межэлектронное взаимодействие предполагалось чисто кулоновским, т.е. $\epsilon_{el-el} = 1$, $K_{el-el}(x) \equiv 1$, поскольку в первом приближении экранирующим влиянием внутренних электронных оболочек атомов кора на взаимодействие делокализованных валентных электронов можно пренебречь.

В результате исследования физических характеристик кластеров с различным числом атомов выяснилось, что многоэлектронная система очень чувствительна к малейшим изменениям в характере сил межчастичного взаимодействия. Так, эффект экранирования кулоновского взаимодействия электронов с положительным зарядом и, в особенности, учет отличной от единицы диэлектрической постоянной ϵ потенциала (10.19) приводят к заметному подавлению электронной плотности в центре и увеличению среднего радиуса системы. Причина этого состоит в увеличении роли неэкранированного кулоновского расталкивания между электронами, однако, зависимость от параметров экранирования оказывается очень острой. Это сказывается также на устойчивости кластерной системы и на величинах других параметров.

Зависимость одноэлектронных и полной энергий системы от параметра экранирования $\alpha^{-1} = D$ (см рис. 10.4) потенциала межчастичного взаимодействия носит линейный характер для обеих моделей и практически для всех значений диэлектрической константы ϵ . Оказалось, что стабильность системы очень сильно

зависит как от параметра экранирования, так и от диэлектрической константы потенциала межчастичного взаимодействия. Так, даже “оптимизированный” кластер становится неустойчивым (т.е. полная энергия меняет знак) при радиусе экранирования $D \approx 75 \text{ ат.ед.}$, что на порядок превосходит средний радиус электронной системы $\langle r \rangle = 6.5 \text{ ат.ед.}$, причем “критическое” значение параметра экранирования быстро уменьшается с ростом ϵ [8-10].

Линейная зависимость полной и одночастичных энергий от параметра экранирования можно объяснить, заменив в (10.19) экспоненциальный множитель: $K(r) = \exp(-\alpha r) \approx 1 - \alpha r$. Таким образом, в первом приближении потенциальная энергия положительного остова (10.2) равна:

$$E_{core}(\alpha) = \frac{1}{4\epsilon} \int_0^\infty \frac{\sigma_{core}(r)}{r} \int_0^\infty \frac{\sigma_{core}(r')}{r'} \int_{|r-r'|}^{r+r'} K(\xi) d\xi dr' dr \approx$$

$$\approx E_{core}(0) - \alpha \frac{N^2}{\epsilon}, \quad (10.20)$$

где $\sigma_{core}(r) = 4\pi r^2 \rho_{core}(r)$ - радиальная плотность положительного заряда, $E_{core}(0)$ - энергия кора с чисто кулоновским взаимодействием ($\alpha=0$).

Аналогично полная энергия электронной системы E_{el} (10.18) может быть записана в виде

$$E_{el}(\alpha) \approx E_{el}(0) + 2\alpha \frac{N^2}{\epsilon}, \quad (10.21)$$

и полная энергия кластера $E_{tot} = E_{core} + E_{el}$ в результате сложения (10.20) и (10.21) равна:

$$E_{tot}(\alpha) \approx E_{tot}(0) + \alpha \frac{N^2}{\epsilon} \quad (10.22)$$

При этом в случае “оптимального” распределения в результате условия локальной электронейтральности нелинейности в функциях $E_{core}(\alpha)$ и $E_{el}(\alpha)$, являющиеся следствием перераспределения плотности зарядов в объеме системы, взаимно компенсируют друг друга, и поэтому зависимости $E_{tot}(\alpha)$ для обеих моделей приобретают линейный характер.

Различия в поведении многоэлектронных систем с однородным и “оптимальным” распределением положительного заряда при изменении сил межчастичного взаимодействия проявляются в зависимости полной энергии от диэлектрической проницаемости ϵ (рис.10.5). Более адаптивная ОМЖ система сохраняет устойчивость в

значительно большем диапазоне изменения ϵ , и соответствующая ей зависимость $E_{tot}(\epsilon)$, в отличие от МЖ модели, приобретает нелинейный характер.

Отдельную вычислительную задачу, сравнительно более сложную по решению, представляет собой учет экранирования взаимодействия между делокализованными электронами [8]. Оценка, аналогичная выполненным выше, показывает, что учет экранирования в системе электронов, при сохранении линейного характера зависимости $E_{tot}(\alpha)$, делает систему более устойчивой по отношению к изменению параметра экранирования по сравнению со случаем чисто кулоновского межэлектронного взаимодействия. При этом увеличивается “критическое” значения α , при котором полная энергия кластера обращается в ноль. Отметим также, что возрастание стабильности системы в результате экранирования кулоновского отталкивания между делокализованными электронами, как и следовало ожидать, проявляется сильнее в кластерах с большим числом атомов N .

10.3. Фотопоглощение металлическими кластерами.

Делокализованные электроны в металлическом кластере определяют не только его структуру, но и характер поведения кластера в процессах взаимодействия с внешними полями. Наиболее интересными особенностями, вызывающими в последнее время повышенный интерес экспериментаторов и теоретиков, являются сильные коллективные эффекты в электронной системе, определяющие реакцию кластера на внешнее возмущение. В частности, в сечении фотопоглощения кластерами, как и тяжелыми атомами (см. п. 4.2), наблюдаются гигантские резонансы, соответствующие собственным плазменным колебаниям электронной системы. Эти резонансы связаны с возбуждением коллективных колебаний электронной системы, аналогичных плазменным колебаниям электронного газа в плазме и в макроскопических металлических телах [11]. Появление аналогичных возбуждений для микрообъектов не является очевидным, поскольку плазменные колебания отсутствуют для отдельных атомов металлов. Очевидно, что появление подобных резонансов в микроскопических кластерах говорит о сильном взаимодействии между обобществленными электронами, что было в дальнейшем подтверждено конкретными теоретическими расчетами оптического отклика металлических кластеров [1,10].

Частота плазменных колебаний, для проводящей сферы называемой “частотой Ми”, связана с плотностью электронов n . Напомним, что если металлическую частицу

поместить в статическое электрическое поле, то происходит смещение электронной плотности относительно положительных ионов. Причем наведенный дипольный момент частицы \vec{p} пропорционален электрическому полю \vec{E} (при относительно слабых напряженностях поля):

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (10.23)$$

где коэффициент α - статическая поляризуемость. Она имеет размерность объема и для проводящей сферы радиуса R просто равна

$$\alpha = R^3 \quad (10.24)$$

Если поместить такую сферу в переменное электромагнитное поле частоты ω , то электронная плотность начнет колебаться относительно положительного заряда с частотой вынуждающей силы. При совпадении частоты внешнего поля и собственных коллективных колебаний системы получаем резкое усиление колебаний (резонансный отклик) и, как следствие, усиление поглощения падающей энергии поля. Эти собственные колебания электронной системы носят название *плазменных* (их возбуждение иногда называют плазмоном), их частота (частота Ми) связана с плотностью электронов n и в рамках классической физики для проводящей сферы определяется уравнением:

$$\Omega = \sqrt{4\pi n / 3} \quad (10.25)$$

Плазменные колебания - это чисто многоэлектронный эффект, который в одночастичных приближениях естественно не проявляется. Квантовомеханические расчеты оптического отклика металлических кластеров в рамках одночастичных представлений показывают, что основной вклад в сечение фотопоглощения дает дискретный спектр, который представляет собой набор линий поглощения различной интенсивности. При этом никакого следа плазменных коллективных возбуждений эти расчеты не обнаруживают. Только учет корреляционного динамического взаимодействия между делокализованными электронами приводит к появлению нового возбуждения, которое вбирает в себя основную интенсивность спектра поглощения и проявляется в виде гигантского дипольного резонанса. Так, обычно его вклад составляет от 60 до 90 процентов полной суммы сил осцилляторов для кластеров различного размера. На рис. 10.6 показано распределение сил осцилляторов для кластера Na_8 , полученное в рамках модели желе и в приближениях ХФ и ПСФО для электронной системы. Там же представлены экспериментальные данные, полученные в произвольных единицах [1].

Итак, мы имеем дело с коллективным возбуждением электронов и, хотя по своей физической природе оно аналогично плазменным колебаниям электронного газа в металлах, плазмон в микроскопических кластерах, однако, возбуждается при частотах, отличных от тех, которые предсказываются классической теорией Ми. Более того, в кластерах плазмон часто представляет собой набор различных мод колебаний, т.е. имеет более сложную структуру, чем в макроскопических образцах. В этом случае говорят о расщеплении плазменного резонанса, которое может происходить в силу двух причин. Одна практически чисто классическая и связана с несферичностью кластеров, что приводит к различным частотам колебаний в зависимости от ориентации кластера. Эта причина ответственна за расщепление резонанса в основном в кластерах с незамкнутыми оболочками, которые имеют существенные отклонения от сферической формы.

Другая причина - квантовомеханическая и заключается во взаимодействии коллективного уровня возбуждения с одночастичными дискретными уровнями энергии. Это приводит к тому, что даже для сферически симметричных кластеров гигантский резонанс приобретает достаточно сложную форму.

Расчеты фотопоглощения металлическими кластерами в рамках ПСФО позволили не только описать эти резонансы, но и объяснить их расщепление, наблюдаемое на эксперименте. На рис.10.7 показано поведение сечения фотопоглощения для кластера Na_{20} [8,10], экспериментальные данные взяты из работы [1]. Теоретическое сечение получено уширением силы осциллятора, рассчитанной в ПСФО, а данные эксперимента нормированы на полную силу осциллятора. Отметим, что для кластеров больших размеров плазменный резонанс распадается на большее количество перекрывающихся пиков и приобретает большую ширину.

Исследования положительных и отрицательных ионов металлических кластеров показывают, как изменяются эти свойства в зависимости от зарядового состояния вещества. В частности, энергия возбуждения и интенсивность плазменных колебаний электронной системы весьма чувствительна к заряду кластера. Высокая поляризуемость нейтральных металлических кластеров приводит к образованию их отрицательных ионов. При этом в отрицательных ионах кластеров энергия возбуждения плазмона сдвигается в область сплошного спектра (рис. 10.8). Например, вычисления в рамках ПСФО и метода уравнения Дайсона (см подробнее Главу 7) показали, что сильный дипольный переход $1p \rightarrow 2s$ для нейтрального металлического кластера Na_8 сдвигается в область сплошного спектра для иона Na_7^- и проявляется в

виде острого автоотрывного резонанса (рис. 10.8). Однако основной вклад в сечение фотоотрыва происходит от $1p \rightarrow \varepsilon d$ перехода, дающего широкий и мощный максимум. Последний в 10 раз выше, чем соответствующий максимум в сплошном спектре нейтрального Na_8 , и в 100 раз выше, чем тот же переход в положительном ионе Na_9^+ .

В заключение этого параграфа отметим, что помимо исследования спектров фотопоглощения, описанный выше метод уравнения Дайсона успешно использовался для описания упругого рассеяния электронов на металлических кластерах и фуллеренах (молекулах C_{60}) [2,12,13].

Литература к гл. 10.

1. *De Heer W.A.* Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. P. 611-620.
2. *Brack M.* Rev. Mod. Phys. 1993 V. 65. P. 677-690.
3. *Ekardt W.* Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 1558-1570.
4. *Guet C., Johnson W.R.* Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 11283-11290.
5. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л.* Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 58. С. 649-655.
6. *Kharchenko V.A., Ivanov V.K., Ipatov A.N., Zhizhin M.L.* Phys.Rev.A. 1994. V. 50, N 2. P. 1459-1464.
7. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л.* Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. С. 345-351.
8. *Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А.* ЖЭТФ. 1996. Т. 109, №3. С. 902-915; Известия РАН, сер. физ. 1996. Т. 60, №9. С. 43-48.
9. *Иванов В.К., Ипатов А.Н.* Изв. РАН, сер. физ. 1997. Т. 61, № 7. С. 1795-1807.
10. Correlations in clusters and related systems. Ed. J.-P. Connerade / *Ivanov V.K., Ipatov A.N.* Singapore: World Scientific, 1996, P. 141-167.
11. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986, 366 с.
12. *Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Ekardt W.* J. Phys. B: At. Mol Opt. Phys. 1998. V. 31. P. 925-934.
13. *Ipatov A.N., Ivanov V.K., Pacheco J.M., Ekardt W.* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1998. V. 31. P. L511-517.

Рисунки к главе 10

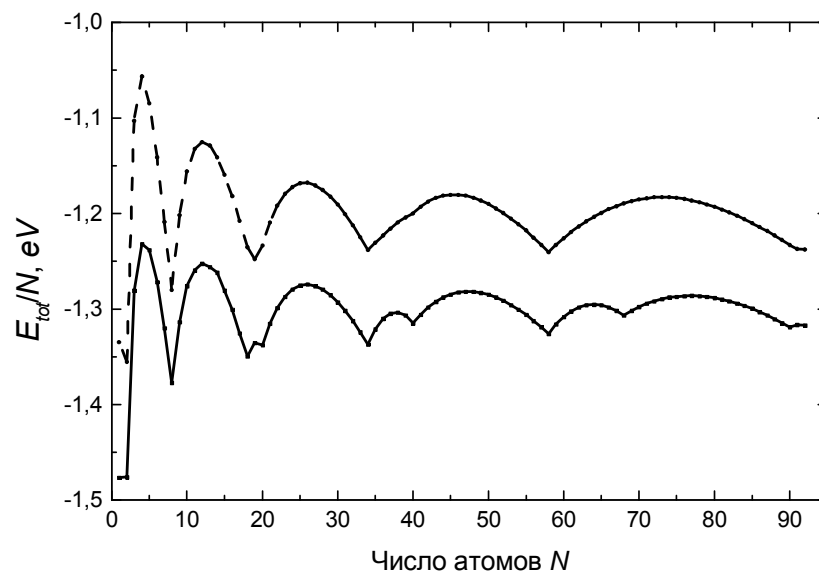


Рис.10.1

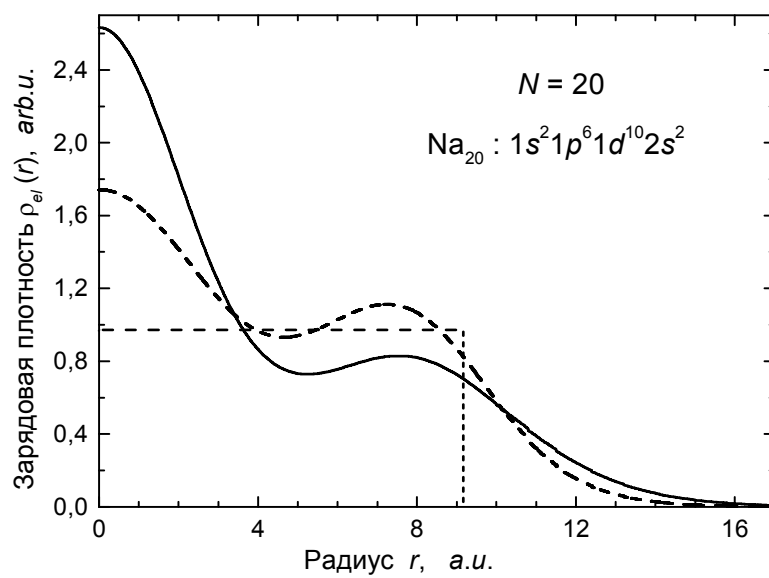


Рис.10.2

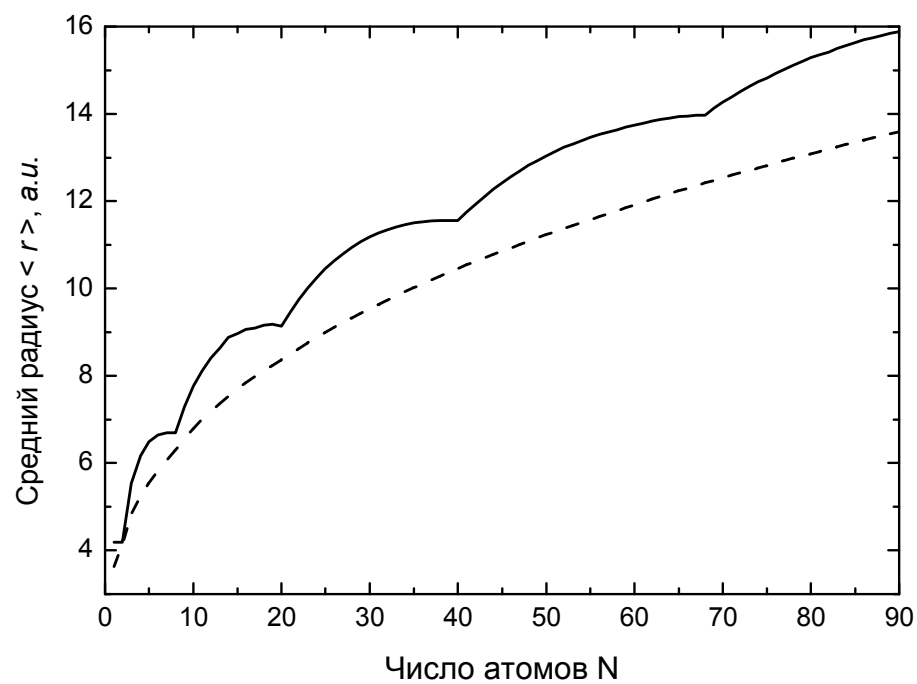


Рис.10.3

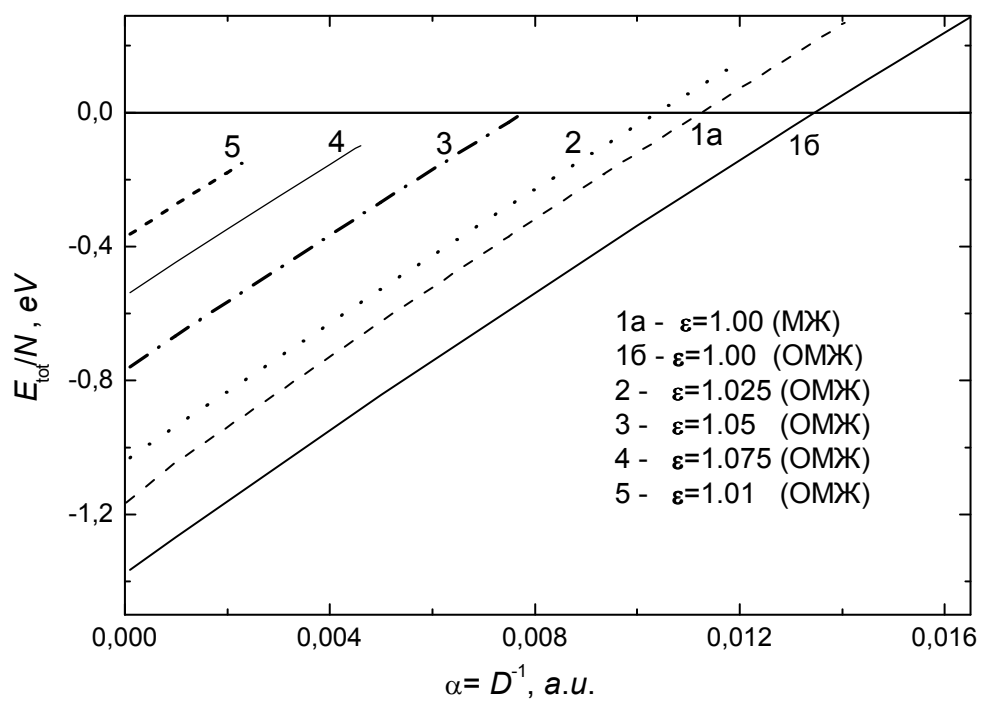


Рис. 10.4

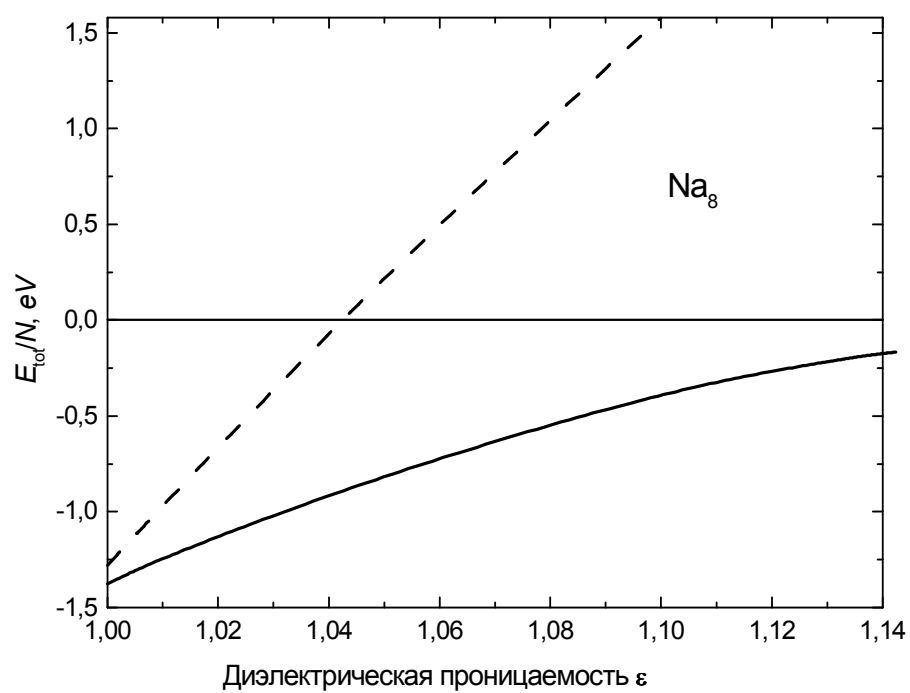


Рис.10.5

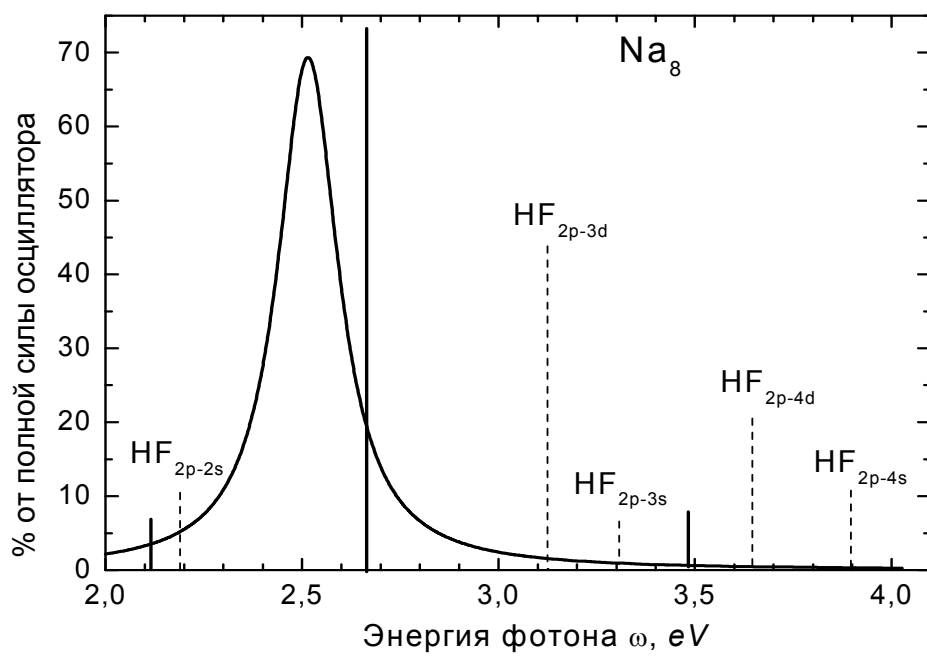


Рис.10.6

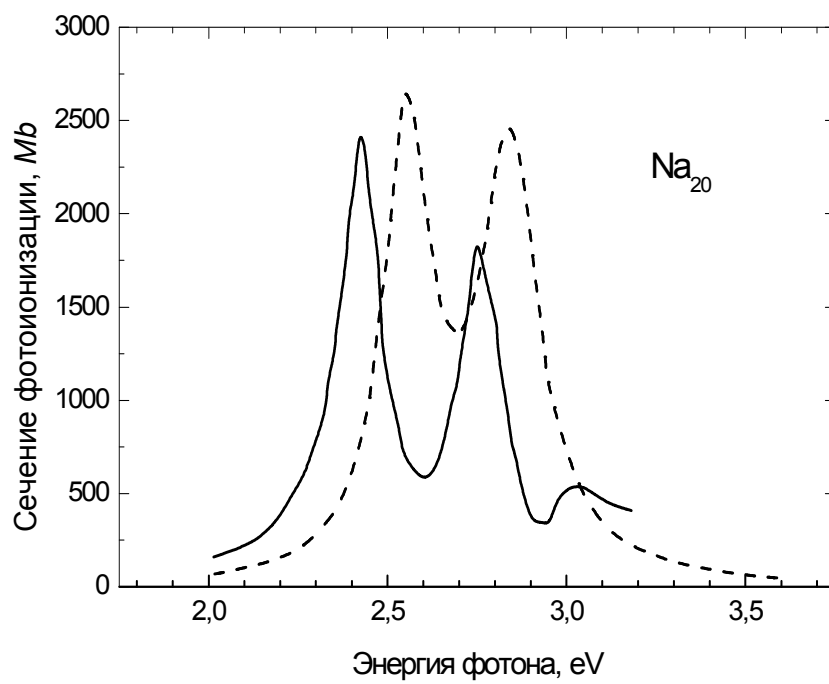


Рис.10.7

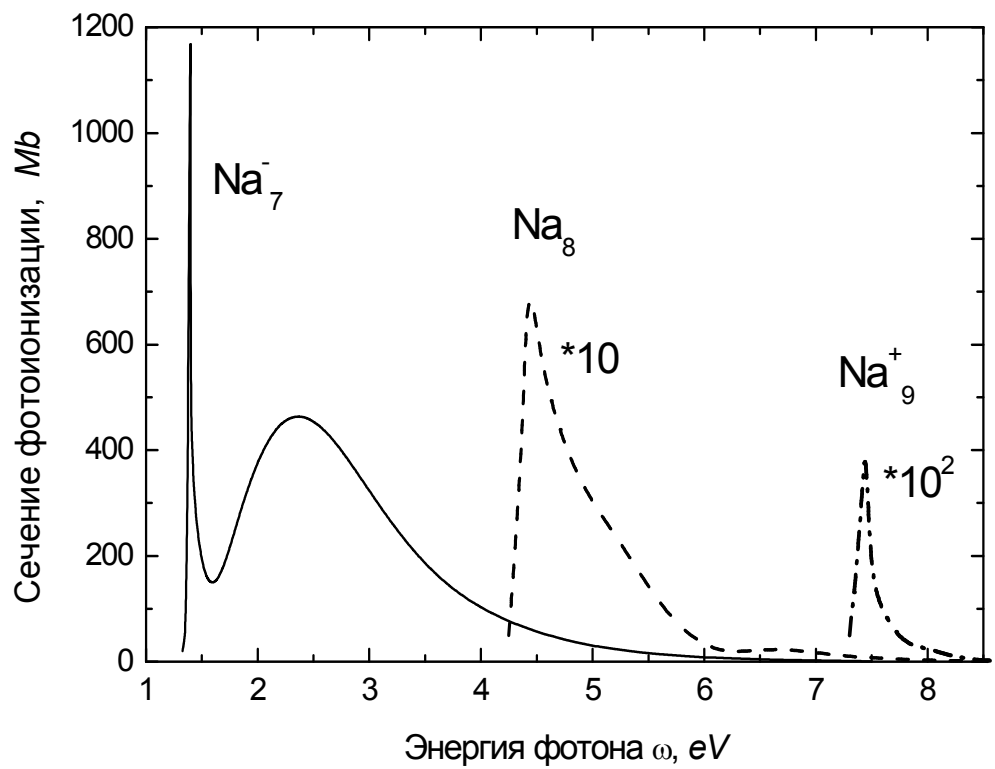


Рис.10.8

Рис.10.1. Полная энергия связи кластеров, приходящаяся на один атом [5]. Пунктир – обычная модель желе; сплошная линия – оптимизированная модель желе (ОМЖ).

Рис.10.2. Распределение электронной плотности $\rho_{el}(r)$ для основного состояния кластера Na_{20} натрия. Пунктир – обычная желе модель; сплошная линия – ОМЖ. Мелкий пунктир – распределение положительного заряда в равномерно заряженном шаре.

Рис.10.3. Зависимость среднего радиуса кластера в основном состоянии от числа атомов. Пунктир – обычная желе модель; сплошная линия – ОМЖ.

Рис.10.4. Зависимости полной энергии на один атом E_{tot}/N (eV) для 8-атомного кластера от параметра экранирования α . Полная энергия рассчитана в приближении ХФ для обычной модели желе (МЖ) и для ОМЖ при $\varepsilon = 1.0$ и для “оптимальной” системы при различных значениях диэлектрической константы

Рис.10.5. Зависимости полной энергии на один атом E_{tot}/N (eV) для 8-атомного кластера от диэлектрической константы потенциала межчастичного взаимодействия (10.19) без учета экранирования ($\alpha = 0$). Пунктир – обычная модель желе и сплошная линия – ОМЖ.

Рис. 10.6. Распределение сил осцилляторов для кластера Na_8 в рамках модели желе. Сплошная линия – эксперимент [1]. Пунктирные вертикальные линии – приближение ХФ; сплошные вертикальные линии – ПСФО [10].

Рис.10.7. Расщепленный гигантский резонанс (плазмон) в спектре фотопоглощения кластера Na_{20} . Пунктир – ПСФО, сплошная линия - усредненные данные эксперимента [1].

Рис.10.8. Сравнение сплошных спектров фотопоглощения для отрицательного иона Na_7^- , нейтрального кластера Na_8 и положительного иона Na_9^+ . Результаты получены в ПСФО + метод уравнение Дайсона.

11. Система программ АТОМ

11.1 Описание системы

Для исследования многоэлектронных эффектов в атомах было разработано специальное математическое и программное обеспечение [1-40]. Общий подход при изучении любого физического процесса заключался в разработке теоретической модели и построении на ее основе численной модели, с помощью которой затем создается программа для ЭВМ. При этом теоретическая, а затем и численная модель любого процесса включали в себя рассмотрение следующей последовательности действий:

- выбор приближения,
- математическое описание процесса в выбранном приближении,
- выбор и расчет волновых функций атома в основном и возбужденных состояниях,
- определение с их помощью матричных элементов различных типов, которые представляют собой многомерные интегралы и сводятся к одно- и двумерным после отделения угловых частей и интегрирования по угловым переменным,
- построение из матричных элементов амплитуд физических процессов, которые нередко содержат суммирование и интегрирование по промежуточным состояниям, а также могут иметь сингулярные области из-за энергетических знаменателей,
- определение физических характеристик атома или вероятностей процессов, которые выражаются через их амплитуды. В приближении ХФ и ПСФО вычисление физических характеристик атома и амплитуд вероятности процессов сводится к суммированию по большому числу промежуточных (виртуальных) состояний, а также интегрированию по сплошному спектру, которое в численных расчетах заменяется суммированием конечного числа слагаемых.

Как правило, любой процесс изучался сначала в приближении ХФ, а затем с учетом многоэлектронных корреляций в ПСФО или его модификациях. Подробное описание всех разработанных математических и численных моделей дано в серии опубликованных препринтов [2-34], а также в работах [35-38].

На основе разработанных моделей создана автоматизированная система АТОМ, которая представляет собой комплекс взаимосвязанных программ, имеющих иерархическую структуру. На верхнем уровне находятся управляющие программы, каждая из которых решает все описанные выше физические задачи. На нижних ступенях находятся прикладные программные модули и база данных, содержащая

волновые функции атомов.

Реализация системы АТОМ потребовала преодоления ряда вычислительных трудностей, таких как:

- решения уравнений с сингулярным, т.е. расходящимся элементом типа (3.17), (3.20), при этом окрестность сингулярности выделяется и интеграл от сингулярности берется аналитически, а полученное выражение сшивается с вкладом несингулярных областей, который определяется в результате численного интегрирования,
- замены интегрирования по сплошному спектру суммированием в конечном числе точек; при этом использование импульса частицы, равного корню квадратному из энергии, в качестве переменной интегрирования обеспечивает и большое число точек в области малых энергий (что важно для повышения точности вычисления), и достаточно высокий предел интегрирования,
- определение фаз рассеяния при вычислении волновой функции на конечном, вместо бесконечного, расстоянии от атома и др.

Система АТОМ сначала была написана на языке БЭСМ-АЛГОЛ для ЭВМ БЭСМ-6, затем была переведена на язык ФОРТРАН для ЭВМ ЕС, использовалась за рубежом в операционных системах VMS и UNIX, в настоящее время используется для расчетов на современных персональных компьютерах. Макрорасширение используемых языков описывает процесс сборки модулей и позволяет реализовать модульный принцип организации.

Система АТОМ строится следующим образом. Вычислительные алгоритмы разбиваются на стандартные блоки (модули). Многие из них являются общими для всех изучаемых процессов, например, вычисление кулоновской матрицы, определение $3j$ - символа и др. Программа решения конкретной физической задачи собирается из этих модулей. Такой подход позволяет:

- в соответствии с исходной задачей при необходимости легко корректировать программу, внося изменение в отдельные модули;
- максимально использовать промежуточные результаты;
- расширять систему и дополнять новыми программами без затраты больших усилий на программирование;
- постоянно совершенствовать систему, улучшая ее характеристики, такие как время счета, использование памяти ЭВМ и др.

Входящие в состав системы модули делятся на управляющие, сервисные,

специальные и модули общего типа. Управляющие модули – это процедуры, позволяющие решать физические задачи, описанные в Главах 1-10, например, вычисление обобщенных сил осцилляторов, сечения фотоионизации и другие. Модули общего типа реализуют общие математические методы, которые могут быть использованы не только в приведенных задачах. В качестве таких модулей берутся, если возможно, процедуры, входящие в состав библиотеки стандартных программ ЭВМ, например, вычисление функций Бесселя, квадратичная интерполяция по методу Ньютона и другие. Специальные модули решают задачи, учитывающие специфику изучаемого физического процесса и их характеристик, например, расчет дипольных матричных элементов. Сервисные модули обеспечивают работу с входными и выходными данными в удобном для пользователя и разработчика виде, например, печать таблиц. Управляющие модули входят в систему в виде процедур без формальных параметров, для имени их используются названия изучаемых физических процессов. Управляющие модули собираются из модулей нижнего уровня, они осуществляют ввод исходных данных, счет и печать результатов в виде таблиц.

В состав системы АТОМ входит 21 управляющий модуль. Среди них, например, решение уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока [35] и Хартри-Фока-Дирака [36] для атомов, вычисление хартри-фоковских волновых функций электронов, позитронов, мезонов в возбужденном состоянии (дискретный и сплошной спектры) в фиксированном поле всех атомных электронов [37], вычисление сечения фотоионизации атомов в приближении Хартри - Фока и в ПСФО в одном или нескольких (до десяти) переходах [38], и другие [39,40], а также база данных, содержащая различные физические характеристики [41]. Некоторые из этих программ, примеры их использования, а также часть базы данных записаны на дискету, являющуюся приложением к книге [40].

Система АТОМ, которая создавалась сначала как новый инструмент исследования для физика-теоретика, постепенно в ходе ее развития позволила перейти к комплексу исследований, называемому вычислительным экспериментом (термин введен акад. Самарским А.А в 1983 [42]) и позднее приступить к массовым расчетам различных физических характеристик. При этом вычислительный эксперимент [43,44], проводимый на ЭВМ быстрее и с меньшими затратами, чем эксперимент в лаборатории, позволял не только оперативно сопоставлять результаты расчетов с вновь появляющимися экспериментальными данными, но иногда и предсказать новые физические явления. Ряд примеров таких предсказаний приведен в предыдущих

разделах.

11.2 Вычислительный эксперимент при изучении атомных процессов

Основной задачей вычислительного эксперимента является разработка численных моделей для указанного круга задач в рамках заранее выбранного теоретического подхода.

Теоретическая модель любого изучаемого процесса в выбранном приближении должна давать удовлетворительное математическое описание эксперимента. Она включает выбор волновых функций атома и участвующих в процессе частиц. Волновые функции основного состояния определяются в приближении Хартри - Фока (ХФ). Функции возбужденных состояний в методе ХФ можно находить в самосогласованном поле или в поле «замороженного» остова атома для электронов, мезонов, позитронов. С помощью волновых функций определяются матричные элементы взаимодействия различных типов. Они входят в выражения для амплитуд физических процессов, что позволяет вычислить характеристики атомов или вероятности процессов в приближениях ХФ и ПСФО.

Волновые функции атома в приближении ХФ представляются в виде произведения радиальной, угловой и спиновой частей. Радиальная функция есть решение уравнения (или системы уравнений) ХФ методом последовательных приближений. Интегрирование по угловым переменным и суммирование по спинам проводится аналитически и входит в выражение для матричных элементов, которые в ПСФО являются результатом решения интегральных уравнений. Многомерные интегралы в этих уравнениях сводятся к одномерным после отделения угловых частей и интегрирования по угловым переменным. Уравнения ПСФО преобразуются в систему алгебраических, решение которых сводится к обращению матриц. Выражения для амплитуд физических процессов, определяемых через матричные элементы в ПСФО, часто содержат суммирование и интегрирование по промежуточным состояниям и могут иметь сингулярности из-за энергетических знаменателей. Интеграл от сингулярности берется аналитически. Полученное выражение "сшивается" с вкладом сингулярных областей, который находится в результате численного интегрирования. В этом случае наличие мнимой добавки к энергетическому знаменателю приводит к тому, что амплитуда процесса имеет мнимую часть.

Численное решение задачи, позволяющей изучать выбранный физический процесс, ищется с учетом физических соображений, которые позволяют производить

упрощения. Например, при дискретизации исходной модели важным элементом расчета является выбор достаточно высокого верхнего предела, до которого проводится суммирование на ЭВМ (вместо интегрирования по сплошному спектру). Практика расчетов показывает, что в физике атома приходится иметь дело с матричными элементами, которые достаточно быстро убывают по мере увеличения энергий входящих в них состояний. Кроме того, для повышения точности вычислений целесообразно выбирать точки дискретизации так, чтобы наибольшее число находилось в области сравнительно малых энергий E . Это условие обеспечивается использованием в качестве переменной интегрирования импульса электрона $p = \sqrt{E}$.

Оптимальная организация вычислительного процесса зависит от выбора теоретических и технических характеристик вычислительных алгоритмов. Теоретические параметры алгоритмов связаны с постановкой задачи. В них входят формальное описание задачи, метод решения, сам алгоритм и его реализация на выбранном языке. Технические характеристики зависят от используемой ЭВМ и включают системные средства, возможности и особенности используемых алгоритмических языков, форму представления и хранения исходной информации. Выбор стратегии при разработке самого алгоритма включает в себя ряд вопросов. Во-первых, во всех возможных случаях сложная исходная задача разбивается на ряд простых, которые легче реализовать на ЭВМ. Благодаря выделению подзадач в самостоятельные модули, такие, как вычисление дипольных и кулоновских матричных элементов, интегрирование с полюсом, обращение матрицы и др., упрощается проблема использования их при изучении новых процессов. Далее, в каждой из подзадач проводятся необходимые алгебраические упрощения. В частности, замена радиальной переменной, необходимая при расчете волновых функций, проводится при вычислении всех характеристик атомов, так как матричные элементы, используемые в них, выражаются через волновые функции. Доступ к вспомогательным (промежуточным) величинам так же важен для физика-теоретика, как измерения для экспериментатора в опыте. В изучаемых процессах это обычно относится к матричным элементам, которые используются для получения качественных оценок.

Одной из составных частей алгоритма является анализ точности вычислений. Точность теоретических моделей, как правило, неизвестна. Она устанавливается с помощью оценок, полученных в результате приближенных расчетов. Точность же вычислений на ЭВМ может быть очень высокой. Целесообразно ее выбирать такой,

чтобы она была несколько выше, чем ожидаемая погрешность самого физического результата. Часто более важна погрешность промежуточных результатов, так как получаемая в физическом эксперименте величина находится как разность больших чисел. Кроме того, в процессе вычислений на ЭВМ погрешность может накапливаться и, как правило, оценить ее трудно. Поэтому часто конечный результат на ЭВМ не требует такой точности, какая нужна для промежуточных данных, и реализуется на промежуточных этапах. Все это учитывается при выборе численных методов для решения задач [14].

Разработка вычислительных алгоритмов представляет собой второй этап вычислительного эксперимента. На следующих шагах составляются программы для ЭВМ, реализующие выбранные алгоритмы. В системе АТОМ применяются численные методы теоретического изучения структуры сложных атомов и процессов, протекающих при их участии [39,40]. Для записи алгоритмов в настоящее время используется алгоритмический язык Фортран. Для облегчения внедрения системы на других ЭВМ в ней не используются особенности и расширения языков, реализованных в некоторых трансляторах.

Запись алгоритмов ведется в соответствии со следующей технологией. Алгоритмы оформляются в виде модулей, которые делятся на три типа. Модули первого типа являются процедурами без формальных параметров и включают описание переменных, ввод и печать исходных данных, описание алгоритма, содержащее печати промежуточных величин, вывод результатов. Это - управляющие программы, каждая из которых решает самостоятельную физическую задачу. Модули второго типа - это процедуры или процедуры-функции с формальными параметрами. Они содержат описания переменных и алгоритма.

Модули первого и второго типов хранятся в библиотеке программных модулей. Вспомогательный архив включает модули третьего типа, которые являются фрагментами модулей 1 и 2 типов и содержат описания переменных, ввод и печать исходных данных и печать результатов. Эти незавершенные модули используются при разработке и сборке модулей первого типа. В целях наглядности и легкости поиска ошибок переменные в модулях группируются по их назначению; за общими для всех модулей переменными закрепляются постоянные идентификаторы, причем обычно имена переменных являются сокращенными названиями изучаемых физических характеристик. Ввод исходных данных сопровождается печатью всех физических величин. Это же делается для промежуточных величин и результатов работы

программы. Детальная печать превращает программный модуль в инструмент физика-теоретика; она играет здесь ту же роль, что и диагностика в натурном опыте для экспериментатора. Подзадачи, не связанные функционально, отлаживаются независимо во вспомогательном архиве, где они строятся на базе модулей третьего типа.

Система АТОМ включает в себя пакет прикладных программ (ППП) и базу данных (БД). ППП содержит более 65 взаимосвязанных модулей и имеет иерархическую структуру [14]. При его разработке учитывались следующие требования: модульный принцип организации, постоянное расширение возможностей системы, удобство пользователей, простота внедрения. Система АТОМ строится на базовых системных средствах, поэтому она легко внедряется на других ЭВМ.

База данных содержит волновые функции атомов (ионов) и характеристики процессов. В каждую запись входят энергия подоболочки атома, ее квантовые числа и волновая функция в приближении Хартри – Фока (или Хартри) для электрона (мезона или позитрона) в основном или возбужденном состоянии. Поиск ведется по номеру записи. В состав ППП входят специальные модули, которые используются для управления данными в БД, организованной на жестком диске РС. Основные требования к БД заключаются в следующем. БД должна быть удобна в использовании и легко организуема на других ЭВМ при внедрении.

Входной язык системы АТОМ относится к классу языков-заданий, позволяющих работать широкому классу пользователей, не имеющих специальной подготовки в программировании.

Важным этапом вычислительного эксперимента является проведение расчетов на ЭВМ, в ходе которых постоянно расширяются возможности созданных программ. В настоящее время система АТОМ позволяет решать следующие задачи [40]. В приближениях Хартри и Хартри - Фока можно получить различные волновые функции, а именно: волновые функции основного состояния атома, волновые функции возбужденных состояний, согласованные с функциями основного, волновые функции возбужденных состояний в сплошном спектре для заданных энергий в фиксированном поле атома с учетом ортогонализации к волновым функциям основного состояния или без нее; волновые функции возбужденных состояний в дискретном спектре для заданных значений главного квантового числа в фиксированном поле остова с учетом и без учета ортогонализации к волновым функциям основного состояния; волновые функции мезона; волновые функции позитрона.

Система АТОМ позволяет, имея набор необходимых волновых функций в БД, определять в приближениях ХФ и ПСФО матричные элементы в пределах одного или двух переходов, каждый из которых характеризуется одной волновой функцией основного состояния (дырочного) и совокупностью волновых функций возбужденных (частичных) состояний дискретного и сплошного спектров для конечного ряда энергий, а именно: дипольные матричные элементы оператора координаты или импульса; кулоновская матрица эффективного взаимодействия; матричные элементы членов разложения плоской волны в ряд по полиномам Лежандра; кулоновские матричные элементы типа «три частицы - одна дырка», «две частицы - две дырки», «три дырки - одна частица».

Полученные матричные элементы являются основой при изучении целого ряда процессов. Сечение фотоионизации (силы осцилляторов) и коэффициенты анизотропии углового распределения фотоэлектронов выражаются через дипольные матричные элементы координаты или импульса и определяются с учетом взаимодействия всех электронов исследуемой оболочки между собой, а также с учетом межоболочечных и межподоболочечных взаимодействий. Сечение неупругого рассеяния быстрых электронов на атомах определяется через обобщенные силы осцилляторов, которые вычисляются для переходов разных мультипольностей и описывают реакцию атома на передачу ему импульса и энергии.

При изучении рассеяния медленных электронов на атомах информацию о роли многоэлектронных корреляций и вероятности процесса можно получить, определяя собственно-энергетическую часть дырки или частицы одночастичной функции Грина в упрощенном ПСФО. Через матричный элемент собственно-энергетической части одночастичной функции Грина, взятой между волновыми функциями занятых состояний, выражается смещение потенциала ионизации по сравнению с его хартри-фоковским значением из-за корреляционного взаимодействия атомных электронов. Мнимая часть этого матричного элемента дает полную ширину дырочного уровня относительно Оже-распада. Кроме прямого Оже-распада, при котором в результате перехода электрона с занятого уровня на свободный происходит удаление другого атомного электрона, исследуется и более сложный процесс, идущий за счет эффективного взаимодействия электронов, учитываемого в ПСФО.

Тормозное излучение исследуется как в поле атома без учета его динамической реакции, так и с учетом влияния виртуальных возбуждений других электронов в рамках ПСФО.

При расчете характеристик захвата мю-мезонов атомами в зависимости от их энергии определяется сечение Оже-захвата или вероятность Оже-перехода.

Завершающим этапом вычислительного эксперимента является анализ результатов и сравнение их с экспериментальными данными. Система АТОМ реализует методику исследования структуры атомов на базе математического аппарата теории многих тел. Прежние подходы в этой области давали результаты, плохо согласующиеся с данными экспериментов. Использование подхода, основанного на приближении ПСФО, имеет несомненные преимущества при изучении атома, так как позволяет учитывать и многоэлектронные корреляции, используя методику ХФ в качестве исходного приближения.

Система АТОМ используется в течение многих лет, с ее помощью впервые удалось рассчитать различные характеристики с точностью, зачастую превосходящей достигнутую на эксперименте. Важным результатом данного вычислительного эксперимента является доказательство определяющей роли многоэлектронных корреляций в ряде изучаемых процессов [45]. Система АТОМ позволяет определять широкий спектр атомных характеристик и поэтому может использоваться в тех вычислительных экспериментах, где необходимы данные о структуре атомов и их взаимодействии с внешними полями.

Литература к гл. 11.

1. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Программы вычисления атомных волновых функций в приближении Хартри-Фока. Препринт ФТИ-337, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1971. 60 с.
2. *Амусья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Программы вычисления сечения фотоионизации атомов с учетом многоэлектронных корреляций. Препринт 375, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН, 1971. 48 с.
3. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Программы вычисления сечений фотоионизации атомов с учетом корреляций в одном и двух переходах (Алгол-60). Препринт 459, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1974. 60 с.
4. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Радоевич В.* Система АТОМ. 1. Программа решения уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока для атомов. Препринт 486, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1975. 32 с.
5. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Радоевич В.* Система АТОМ. II. Программа решения уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока для атомов. Препринт 487, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1975. 35 с.
6. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шефтель С.И.* Система АТОМ. III – Программа вычисления обобщенных сил осцилляторов атомов с учетом многоэлектронных корреляций в одном переходе Препринт 493, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1975. 56 с.
7. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шефтель С.И.* Система АТОМ. IV – Программа вычисления обобщенных сил осцилляторов атомов с учетом многоэлектронных корреляций в двух переходах. Препринт 495, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1975. 53с.
8. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шапиро С.Г.* Система АТОМ. V. Программа вычисления диагонального матричного элемента собственно энергетической части одночастичной функции Грина Препринт 504, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР 1976. 38 с.
9. *Chernysheva L.V., Cherepkov N.A., Radojevic V.* Comput. Phys. Commun. 1976. V. 11, P. 57-73.
10. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Иванов В.К., Шапиро С.Г.* Система АТОМ. VI. Программа вычисления ширины атомных уровней относительно Оже-распада с учетом многоэлектронных корреляций в двух переходах. Препринт 536, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1977. 52 с.

11. Чернышева Л.В. Изв. АН СССР, сер.физ. 1977. Т. 41, №12. С. 2665-2671.
12. Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Черепков Н.А., Радоевич В. Система АТОМ. VII. Программа вычисления сечения фотоионизации атомов и оптических сил осцилляторов в приближении Хартри-Фока и с учетом многоэлектронных корреляций в одном переходе. Препринт 589, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1978. 50 с.
13. Chernysheva L.V., Cherepkov N.A., Radojevic V. Comput. Phys. Commun. 1979. V. 18, P. 87-100.
14. Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Давидович Д., Черепков Н.А. Система АТОМ. VIII. Программа вычисления фаз рассеяния в упрощенном приближении случайных фаз с обменом. Препринт 663, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1980. 48 с.
15. Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Шефтель С.И. Система АТОМ IX. Программа вычисления коэффициентов в уравнениях Хартри-Фока - Препринт 760, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1981. 28 с.
16. Чернышева Л.В. Комплекс программ для автоматизации атомных расчетов. Препринт, Л.: ЛНИВЦ АН СССР, 1981. 80 с.
17. Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шейнерман С.А. Система АТОМ. X. – Программа вычисления сечения возбуждения триплетных уровней электронами во втором порядке метода искаженных волн. Препринт 776, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1982. 32с.
18. Шейнерман С.А., Амусья М.Я., Кучиев М.Ю. Система АТОМ. XI. Программы вычисления сечений ионизации атомов вблизи порогов неупругих процессов (Взаимодействие после столкновения). Препринт 777, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1982. 32 с.
19. Семенов С.К., Черепков Н.А. Система АТОМ. XII. Программа вычисления дипольной динамической поляризуемости атомов. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 835, Л., 1983. 19с.
20. Чернышева Л.В., Авдоница Н.Б., Амусья М.Я., Кучиев М.Ю. Система АТОМ. XIII. Программа вычисления спектра «атомного» тормозного излучения быстрых электронов. Препринт 865, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1983. 46с.
21. Амусья М. Я., Чернышева Л. В. Автоматизированная система исследований структуры атомов. Л.: Наука, 1983. 180 с.
22. Чернышева Л.В., Черепков Н.А. Система АТОМ. XIV. Программы вычисления волновых функций мезона в поле “замороженного” остова и сечения захвата

- мезона атомом. Препринт 943, Л.: ФТИ им А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985. 44с.
23. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Килин В.А., Ли И.С.* Система АТОМ. XV. Программа вычисления вероятности сдвоенного Оже-распада. Препринт 944, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985. 25с.
 24. *Шейнерман С.А., Кучиев М.Ю.* Система АТОМ. XVI. Программы вычисления сечения фотоионизации внутренних оболочек атомов с учетом послестолкновительного взаимодействия Препринт 977, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985 . 48 с.
 25. *Чернышева Л.В., Кучиев М.Ю., Яхонтов В.Л.* Система АТОМ. XVII. Программа вычисления волновых функций основного состояния атомов в приближении Хартри-Фока-Дирака. Препринт 1015, Л.: им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 38 с.
 26. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Килин В.А., Колесникова А.Н., Ли И.С.* Система АТОМ. XVIII. Программа вычисления вероятности однофотонного распада двухдырочных состояний. Препринт 1054. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 29с.
 27. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XIX. Программа вычисления сечения фотоионизации атома с незаполненной оболочкой с учетом корреляций в двух переходах. Препринт 1079, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 49с.
 28. *Чернышева Л.В., Гульцев Б.В., Довганич М.М.* Система АТОМ. XX. Программа вычисления атомных волновых функций в приближении Хартри-Фока на ЕС ЭВМ, Материалы по математическому обеспечению ЭВМ. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1987. 72 с.
 29. *Чернышева Л.В. Грибакин Г.Ф.* Система АТОМ. XXI. Программа вычисления волновых функций электрона в поле “замороженного” остова для состояний с термом 1S Материалы по математическому обеспечению, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1987. 21 с.
 30. *Чернышева Л.В., Авдоница Н.Б., Амусья М.Я., Король А.В.* Система АТОМ. XXII. – Программа вычисления спектра тормозного излучения частиц промежуточных энергий Препринт 1314, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1988. 38с.
 31. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Орлов В.Ф., Семенов С.К., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XXIII. Программа вычисления волновых функций электрона в поле “замороженного “ остова с возможностью различного задания недиагональных энергетических параметров. Препринт 1319, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1989. 38 с.

32. Чернышева Л.В, Амусья М.Я., Цемехман К.Л. Система АТОМ. ХХІҮ.- Программа вычисления сечений фотопоглощения и однократной фотоионизации промежуточных оболочек атомов с учетом собственно-энергетической части фотоэлектрона. Препринт 1492, Л.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, 1990. 33 с.
33. Гульцев Б.В., Грибакин Г.Ф. Система АТОМ. ХХҮ. Программы вычисления энергии и волновой функции наружного электрона в отрицательном ионе из уравнения Дайсона и вычисления фаз рассеяния электрона на атоме на ЕС-ЭВМ. – Материалы по математическому обеспечению. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 34 с.
34. Чернышева Л.В, Амусья М.Я., Хейфец А.С. Система АТОМ. ХХҮІ. Программы вычисления дифференциальных сечений возбуждения и ионизации атома электронным ударом. Препринт 1531, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 38 с.
35. Чернышева Л.В., Семенов С.К., Черепков Н.А. Система АТОМ. ХХVІІ. Программа вычисления хартри-фоковских волновых функций электрона в поле “замороженного” остова на ЕС ЭВМ. Препринт 1574, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 43 с.
36. Чернышева Л.В., Семенов С.К., Черепков Н.А. Система АТОМ. ХХҮІІІ. Программа вычисления парциальных сечений фотоионизации атомов с учетом корреляций в нескольких переходах. Препринт 1620 Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1993. 55 с.
37. Chernysheva L.V., Yakhontov V.L. The System АТОМ. - Two-program package to calculate the ground and excited state wave functions in the Hartree-Fock-Dirac approximation. Preprint HD-PY 96/06, Heidelberg, Germany, 1996. 37p.
38. Chernysheva L.V., Yakhontov V.L. Two-program package to calculate the ground and excited state wave functions in the Hartree-Fock-Dirac approximation. // Comput. Phys. Commun., 1999. V. 119. P. 232-255.
39. Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Черепков Н.А., Радоевич В. Программы вычисления сечения фотоионизации атомов. // Системы автоматизации в науке и производстве, ред. В.М. Пономарев. М.: Наука, 1984. С. 87-96.
40. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V. Computation of atomic processes. Bristol-Philadelphia: IOP Publishing, 1997. 253p.

41. *Чернышева Л.В.* Изучение атомных структур на базе автоматизированной системы. // Проблемы обработки информации и интегральной автоматизации производства. Ред. В.М. Пономарев. М.: Наука, 1990. С. 155-161.
42. Пакеты прикладных программ. Вычислительный эксперимент. ред. А.А. Самарский, М.: Наука, 146 с., 1983.
43. *Чернышева Л.В.* Вычислительный эксперимент при исследовании структуры атомов. // Проблемы автоматизации научных и производственных процессов, ред. В.М. Пономарев. М.: Наука, 1985. С.126-131.
44. *Чернышева Л.В.* Организация и возможности комплекса программ для проведения атомных расчетов. //Информационно-вычислительные проблемы автоматизации научных исследований, ред. В.М. Пономарев. М.: Наука, 1983. С. 115-120.
45. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Теория многоэлектронных эффектов в атомных процессах. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2001. 109с.

Литература к гл. 11.

1. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Программы вычисления атомных волновых функций в приближении Хартри-Фока. Препринт ФТИ-337, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1971. 60 с.
2. *Амусья М.Я., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Программы вычисления сечения фотоионизации атомов с учетом многоэлектронных корреляций. Препринт 375, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН, 1971. 48 с.
3. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Программы вычисления сечений фотоионизации атомов с учетом корреляций в одном и двух переходах (Алгол-60). Препринт 459, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1974. 60 с.
4. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Радоевич В.* Система АТОМ. 1. Программа решения уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока для атомов. Препринт 486, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1975. 32 с.
5. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Радоевич В.* Система АТОМ. II. Программа решения уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока для атомов. Препринт 487, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1975. 35 с.
6. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шефтель С.И.* Система АТОМ. III – Программа вычисления обобщенных сил осцилляторов атомов с учетом многоэлектронных корреляций в одном переходе Препринт 493, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1975. 56 с.
7. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шефтель С.И.* Система АТОМ. IV – Программа вычисления обобщенных сил осцилляторов атомов с учетом многоэлектронных корреляций в двух переходах. Препринт 495, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1975. 53с.
8. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шапиро С.Г.* Система АТОМ. V. Программа вычисления диагонального матричного элемента собственно энергетической части одночастичной функции Грина Препринт 504, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР 1976. 38 с.
9. *Chernysheva L.V., Cherepkov N.A., Radojevic V.* Comput. Phys. Commun. 1976. V. 11, P. 57-73.
10. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Иванов В.К., Шапиро С.Г.* Система АТОМ. VI. Программа вычисления ширины атомных уровней относительно Оже-распада с учетом многоэлектронных корреляций в двух переходах. Препринт 536, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1977. 52 с.

11. *Чернышева Л.В.* Изв. АН СССР, сер.физ. 1977. Т. 41, №12. С. 2665-2671.
12. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Черепков Н.А., Радоевич В.* Система АТОМ. VII. Программа вычисления сечения фотоионизации атомов и оптических сил осцилляторов в приближении Хартри-Фока и с учетом многоэлектронных корреляций в одном переходе. Препринт 589, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1978. 50 с.
13. *Chernysheva L.V., Cherepkov N.A., Radojevic V.* Comput. Phys. Commun. 1979. V. 18, P. 87-100.
14. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Давидович Д., Черепков Н.А.* Система АТОМ. VIII. Программа вычисления фаз рассеяния в упрощенном приближении случайных фаз с обменом. Препринт 663, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1980. 48 с.
15. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А., Шефтель С.И.* Система АТОМ IX. Программа вычисления коэффициентов в уравнениях Хартри-Фока - Препринт 760, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1981. 28 с.
16. *Чернышева Л.В.* Комплекс программ для автоматизации атомных расчетов. Препринт, Л.: ЛНИВЦ АН СССР, 1981. 80 с.
17. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Шейнерман С.А.* Система АТОМ. X. – Программа вычисления сечения возбуждения триплетных уровней электронами во втором порядке метода искаженных волн. Препринт 776, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1982. 32с.
18. *Шейнерман С.А., Амусья М.Я., Кучиев М.Ю.* Система АТОМ. XI. Программы вычисления сечений ионизации атомов вблизи порогов неупругих процессов (Взаимодействие после столкновения). Препринт 777, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1982. 32 с.
19. *Семенов С.К., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XII. Программа вычисления дипольной динамической поляризуемости атомов. Препринт ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН 835, Л., 1983. 19с.
20. *Чернышева Л.В., Авдоница Н.Б., Амусья М.Я., Кучиев М.Ю.* Система АТОМ. XIII. Программа вычисления спектра «атомного» тормозного излучения быстрых электронов. Препринт 865, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1983. 46с.
21. *Амусья М. Я., Чернышева Л. В.* Автоматизированная система исследований структуры атомов. Л.: Наука, 1983. 180 с.
22. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XIV. Программы вычисления волновых функций мезона в поле “замороженного” остова и сечения захвата

- мезона атомом. Препринт 943, Л.: ФТИ им А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985. 44с.
23. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Килин В.А., Ли И.С.* Система АТОМ. XV. Программа вычисления вероятности сдвоенного Оже-распада. Препринт 944, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985. 25с.
 24. *Шейнерман С.А., Кучиев М.Ю.* Система АТОМ. XVI. Программы вычисления сечения фотоионизации внутренних оболочек атомов с учетом послестолкновительного взаимодействия Препринт 977, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985 . 48 с.
 25. *Чернышева Л.В., Кучиев М.Ю., Яхонтов В.Л.* Система АТОМ. XVII. Программа вычисления волновых функций основного состояния атомов в приближении Хартри-Фока-Дирака. Препринт 1015, Л.: им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 38 с.
 26. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Килин В.А., Колесникова А.Н., Ли И.С.* Система АТОМ. XVIII. Программа вычисления вероятности однофотонного распада двухдырочных состояний. Препринт 1054. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 29с.
 27. *Чернышева Л.В., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XIX. Программа вычисления сечения фотоионизации атома с незаполненной оболочкой с учетом корреляций в двух переходах. Препринт 1079, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1986. 49с.
 28. *Чернышева Л.В., Гульцев Б.В., Довганич М.М.* Система АТОМ. XX. Программа вычисления атомных волновых функций в приближении Хартри-Фока на ЕС ЭВМ, Материалы по математическому обеспечению ЭВМ. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1987. 72 с.
 29. *Чернышева Л.В. Грибакин Г.Ф.* Система АТОМ. XXI. Программа вычисления волновых функций электрона в поле “замороженного” остова для состояний с термом 1S Материалы по математическому обеспечению, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1987. 21 с.
 30. *Чернышева Л.В., Авдоница Н.Б., Амусья М.Я., Король А.В.* Система АТОМ. XXII. – Программа вычисления спектра тормозного излучения частиц промежуточных энергий Препринт 1314, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1988. 38с.
 31. *Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Орлов В.Ф., Семенов С.К., Черепков Н.А.* Система АТОМ. XXIII. Программа вычисления волновых функций электрона в поле “замороженного “ остова с возможностью различного задания недиагональных энергетических параметров. Препринт 1319, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1989. 38 с.

32. Чернышева Л.В, Амусья М.Я., Цемехман К.Л. Система АТОМ. ХХІУ.- Программа вычисления сечений фотопоглощения и однократной фотоионизации промежуточных оболочек атомов с учетом собственно-энергетической части фотоэлектрона. Препринт 1492, Л.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР, 1990. 33 с.
33. Гульцев Б.В., Грибакин Г.Ф. Система АТОМ. ХХУ. Программы вычисления энергии и волновой функции наружного электрона в отрицательном ионе из уравнения Дайсона и вычисления фаз рассеяния электрона на атоме на ЕС-ЭВМ. – Материалы по математическому обеспечению. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 34 с.
34. Чернышева Л.В, Амусья М.Я., Хейфец А.С. Система АТОМ. ХХУІ. Программы вычисления дифференциальных сечений возбуждения и ионизации атома электронным ударом. Препринт 1531, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 38 с.
35. Чернышева Л.В., Семенов С.К., Черепков Н.А. Система АТОМ. ХХVІІ. Программа вычисления хартри-фоковских волновых функций электрона в поле “замороженного” остова на ЕС ЭВМ. Препринт 1574, Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1991. 43 с.
36. Чернышева Л.В., Семенов С.К., Черепков Н.А. Система АТОМ. ХХУІІІ. Программа вычисления парциальных сечений фотоионизации атомов с учетом корреляций в нескольких переходах. Препринт 1620 Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1993. 55 с.
37. Chernysheva L.V., Yakhontov V.L. The System АТОМ. - Two-program package to calculate the ground and excited state wave functions in the Hartree-Fock-Dirac approximation. Preprint HD-PY 96/06, Heidelberg, Germany, 1996. 37p.
38. Chernysheva L.V., Yakhontov V.L. Two-program package to calculate the ground and excited state wave functions in the Hartree-Fock-Dirac approximation. // Comput. Phys. Commun., 1999. V. 119. P. 232-255.
39. Чернышева Л.В., Амусья М.Я., Черепков Н.А., Радоевич В. Программы вычисления сечения фотоионизации атомов. // Системы автоматизации в науке и производстве, ред. В.М. Пономарев. М.: Наука, 1984. С. 87-96.
40. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V. Computation of atomic processes. Bristol-Philadelphia: IOP Publishing, 1997. 253p.
41. Проблемы обработки информации и интегральной автоматизации производства ред. В.М. Пономарев / Чернышева Л.В., М.: Наука, 1990. С. 155-161.

42. Пакеты прикладных программ. Вычислительный эксперимент. ред. А.А. Самарский, М.: Наука, 146 с., 1983.
43. Проблемы автоматизации научных и производственных процессов, ред. В.М. Пономарев / *Чернышева Л.В.* М.: Наука, 1985. С.126-131.
44. Информационно-вычислительные проблемы автоматизации научных исследований, ред. В.М. Пономарев / *Чернышева Л.В.* М.: Наука, 1983. С. 115-120.
45. *Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В.* Теория многоэлектронных эффектов в атомных процессах. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2001. 109с.

12. Заключение

12.1. Общие замечания

Выше была изложена теория многоэлектронных эффектов в атомных процессах и довольно подробно обсуждены наиболее существенные результаты, полученные с ее помощью. Основой теории является метод ПСФО, представляющий следующий после ХФ значительный шаг в развитии теории атомов. Эта теория позволила устранить существовавшие расхождения между одночастичной теорией и экспериментом, обнаруженные при изучении процессов фотоионизации атомов в 60-х годах.

На основе ПСФО были разработаны различные обобщения, позволившие углубить понимание роли многоэлектронных корреляций в атомах и применить теорию для рассмотрения практически любых процессов взаимодействия фотонов, электронов, позитронов и других частиц с атомами и ионами. На этой основе были объяснены результаты измерений сечений фотоионизации многих атомов и ионов от He до Tl в основном и возбужденном состояниях, предсказаны различные коллективные эффекты при фотоионизации нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов, такие как гигантские резонансы, максимумы и минимумы в сечениях фотоионизации малоэлектронных оболочек, резкие вариации углового распределения фотоэлектронов. Предсказано возникновение спиновой поляризации фотоэлектронов при ионизации оболочек с отличным от нуля орбитальным моментом, возникновение *атомного* тормозного излучения при рассеянии частиц на атомах. Обнаружены значительные многоэлектронные эффекты в процессах упругого и неупругого рассеяния электронов, позитронов и других частиц, в распадах вакансий и токах увлечения. Исследовано фотопоглощение в двухатомных молекулах. Теория, созданная для изолированных атомов, была использована также для объяснения спектров металлических кластеров. Теория поляризационных явлений была успешно применена для объяснения магнитного дихроизма в фотоэмиссии из ферромагнетиков, кругового дихроизма при фотоэмиссии из твердых тел и из атомов и молекул, адсорбированных поверхностью. В результате проведенных исследований создан универсальный подход, пригодный к описанию процессов не только с участием атомов, но и многоатомных образований и твердых тел.

В приведённом выше описании многие математические детали выводов были опущены с целью упрощения изложения. Они могут быть найдены в цитируемой литературе. Конкретные примеры также относятся к ограниченному набору атомов и

носят иллюстративный характер. Они лишь представляют весьма общие эффекты и явления, описанные в данной работе. Более полную информацию о рассмотренных атомах и процессах с их участием можно получить из оригинальных цитированных статей.

Эффекты, предсказанные с помощью развитой выше теории, были подтверждены многочисленными измерениями, проведенными как в России, так и за ее пределами. Расчеты инициировали появление новых направлений исследований в атомной физике и в смежных областях. Программы исследований по атомной физике на большинстве источников синхротронного излучения (ФРГ, Англии, США, Японии, Дании) были и остаются в значительной мере основаны на результатах теоретических разработок, приведенном в данной книге.

Созданный для проведения описанных выше исследований пакет вычислительных программ АТОМ является уникальным и используется в различных научных центрах России и за ее пределами. Он может применяться и применяется для самых разнообразных расчетов атомных характеристик далеко вне рамок самой физики атома.

Результаты проведенных исследований существенно углубили понимание физики атомов. Они используются в различных областях науки и техники, в частности, в физике плазмы, в астрофизике, в физике поверхностей, в физике кластеров.

Эти исследования развивались в тесном взаимодействии с экспериментаторами, работающими в атомной физике, в попытках объяснить полученные ими результаты, опираясь на развиваемые методы теории многих тел, и стимулировать проведение ими новых экспериментов на основе предсказаний, полученных в наших работах. Изначальная заинтересованность проблемой возникла из обсуждений результатов опытов, выполненных в 1964-65 гг. Н.В.Федоренко с сотрудниками в Физико-Техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН. В дальнейшем обсуждение экспериментальной ситуации в атомной физике и возможностей постановки новых экспериментов с Н.В. Федоренко, В.В. Афросимовым, С.В. Бобашевым, Ю.С. Гордеевым, Г.Н. Огурцовым (ФТИ им. А.Ф.Иоффе), Э.Т. Верховцевой (ФТИНТ АН Украины), Т.М. Зимкиной, А.С. Шулаковым (СПбГУ), В.И. Нефёдовым (ИОНХ РАН) стало регулярной практикой. Результаты, полученные этими исследователями, в ряде случаев публиковавшиеся совместно с авторами данной книги, сыграли важную роль в проведении исследований по теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах.

Особые возможности для исследований электронных корреляций в атомных процессах открылись при использовании синхротронного излучения, источники которого функционируют в основном за рубежом России. Многие предсказания, сделанные в рамках работ по теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах, были подтверждены в исследованиях видных зарубежных экспериментаторов, с которыми позднее появились и совместные публикации. Результаты, полученные U. Becker, U. Heinzmann, D. Sonntag, W. Mehlhorn, H. Schmoranz, V. Schmidt (ФРГ), J.-P. Connerade, J. West (Англия), A. Yagishita (Япония), J.A.R. Samson (США), F. Willeumier (Франция), G. O'Sullivan, E.T. Kennedy (Ирландия), T. Andersen (Дания), а также обсуждения этих результатов и экспериментальных возможностей непосредственно с этими специалистами значительно способствовали развитию исследований данного цикла.

В проведении работ по созданию теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах принимали участие также и сотрудники из разных учреждений СССР (СНГ): Р.В. Ведринским, В.Ф. Демёхиным, В.Л. Сухоруковым, В. Явной и их учениками, В.Г. Яржемским и рядом других. Их участие внесло крупный положительный вклад и способствовало увеличению объема проделанной работы.

Считаем нужным отметить, что всего за время проведения исследований по этой тематике только при Физико-Техническом Институте им. А. Ф. Иоффе защищено, включая авторов, более тридцати кандидатских и десять докторских диссертаций. Мы хотим отметить весьма заметный вклад наших бывших учеников и коллег С.И. Шефтеля, С.Г. Шапиро, А.С. Балтенкова, С.А. Шейнермана, И.С. Ли, М.Ю. Кучиева, В.К. Долматова, А.С. Хейфеца, Н.Б. Авдониной, Г.Ф. Грибакина, А.В. Соловьева, А.В. Короля, В.Г. Купченко, В.А. Килина, В.Л. Яхонтова, С.К. Семёнова, А.Н. Ипатова, Г.Ю. Кашенок. Без их вклада очень многие материалы, положенные в основу данной книги, попросту не могли бы появиться.

Всем выше перечисленным, а также ещё гораздо большему числу не перечисленных, мы глубоко благодарны.

12.2. Итоги

Нам представляется, что имеет смысл завершить книгу подведением конкретных итогов применения развитой в предыдущих главах теории многоэлектронных эффектов в атомных процессах. Для этого перечислим основные результаты,

полученные с помощью этой теории. Начнем с процесса поглощения атомами фотонов и связанных с этим эффектов. В данном направлении было сделано следующее:

- а) показано, что гигантские резонансы, обнаруженные в сечении поглощения фотонов многоэлектронными атомами, имеют полностью многоэлектронную природу. В частности, к ним относятся резонансы в окрестности $4d^{10}$ оболочек ксенона и его соседей по системе элементов Менделеева, таких как йод, цезий, барий и др. Они – аналоги плазмонов в твердых телах, и в их образовании участвуют все десять электронов $4d$ оболочки [1-2];
- б) предсказано, что воздействие многоэлектронной оболочки качественно изменяет сечение фотоионизации малоэлектронной оболочки, приводя к новым резонансам в сплошном спектре поглощения, названным *интерференционными* [3-5]. Эти резонансы есть прямое следствие взаимодействия между электронами, принадлежащими различным оболочкам. Они были впервые обнаружены на опыте в атоме аргона [6], а затем во многих других атомах;
- в) найдены примеры сильного взаимодействия электронов, принадлежащих к двум или даже трем различным оболочкам, которое приводит к качественному изменению соответствующих поперечных сечений с образованием совершенно новых максимумов и минимумов [5,7];
- г) показано, что в атомах с незаполненными оболочками, в частности с полузаполненными, возникают гигантские автоионизационные резонансы [8], обусловленные интерференцией прямого канала фотоионизации и канала через возбуждение дискретного перехода на свободные состояния в незаполненной оболочке;
- д) предсказано, что межэлектронное взаимодействие и обусловленные им корреляционные эффекты проявляются в качественном изменении углового [9] распределения фотоэлектронов;
- е) обнаружена важная роль межэлектронного взаимодействия в поляризации фотоэлектронов [10];
- ж) обнаружено впечатляющее увеличение числа выхода однократных ионов в окрестностях порогов промежуточных многоэлектронных оболочек [11];
- з) предсказано существование квадрупольных гигантских резонансов [12-13];
- и) обнаружена важная роль внутридублетных корреляций, приводящих к образованию спин - дублетного резонанса в сечении фотопоглощения $3d$ электронов Xe, Cs, Ba [14] и углового распределения фотоэлектронов [15];

- к) показано, что межэлектронные корреляции качественно изменяют поведение сечений фотоионизации в пределе высоких частот фотона ω , $\omega \rightarrow \infty$ [16];
- л) показано, что наряду с главной линией, соответствующей удалению электрона из определенной оболочки, в фотоэлектронном спектре существуют “теневые” уровни чисто многочастичной природы. Они проявляются при любой энергии фотона с примерно одинаковой интенсивностью по сравнению с главной линией [17];
- м) предсказано существование особого механизма удаления двух атомных электронов одним фотоном – так называемого квазисвободного механизма, когда энергия и импульс фотона передаются почти целиком обоим электронам (а не иону отдачи), которые покидают атом с примерно равными скоростями в почти противоположном направлении [18];
- н) впервые произведен расчет вероятности одновременной рекомбинации двух электронов с испусканием одного фотона [19-20];
- о) предсказано существование максимумов и минимумов в сечениях фототрыва электронов от отрицательных ионов, обусловленных чисто многоэлектронными эффектами. В частности, разнообразные особенности - автоотрывные резонансы сплошного спектра [21-22] - возникают вследствие сильного взаимодействия сплошных спектров возбуждения электронов, принадлежащих двум наружным оболочкам. Последние обнаружены экспериментально в ионе Si^- кремния [23] и в ионе B^- бора [24];
- п) предсказаны околопороговые резонансы в сечениях фототрыва электронов из внутренних оболочек отрицательных ионов [25-26], которые позже были обнаружены экспериментально для отрицательного иона C^- [27];
- р) показана важная роль сложных многоэлектронных процессов в формировании резонансной и околопороговой структуры в фотоионизации положительных ионов [28-29];
- с) предсказан сложный осцилляторный характер сечения фотоионизации возбужденных электронов в ряде атомов [30];
- т) предсказано, что существуют неожиданно большие недипольные поправки к угловому распределению фотоэлектронов уже при малых энергиях фотонов ω [31], что приводят к созданию “тока увлечения” – в принципе наблюдаемого макроскопического эффекта в фотоионизации газов [32-33];
- у) показано, что сразу за порогом фотоионизации внутренней или промежуточной оболочки имеется большая вероятность захвата медленного фотоэлектрона сильным

полем притяжения, образовавшимся в результате Оже - распада вакансии в ионизируемой оболочке [34];

- ф) обнаружено, что вероятность неупругого рассеяния фотоэлектрона внутри ионизируемого атома достаточно высока, что существенно увеличивает заряд иона, образующегося при фотопоглощении [35].

Перечислим основные результаты, полученные при исследовании процессов упругого и неупругого рассеяния электронов, позитронов и других частиц на атомах:

- а) проведены расчеты поляризационных потенциалов для атомов благородных газов, что позволило описать данные эксперимента по рассеянию медленных электронов с весьма высокой степенью точности [36-37];
- б) предсказано существование минимума Рамзауэра в сечении упругого рассеяния электронов на щелочноземельных атомах при очень низких энергиях столкновения [38];
- в) впервые показано, что поляризационный потенциал в щелочноземельных атомах достаточно силен, чтобы привести к образованию стабильных отрицательных ионов с весьма малой энергией связи [39-41];
- г) обнаружена большая роль виртуального образования позитрония в формировании поляризационного потенциала в позитрон - атомном рассеянии [42];
- д) обнаружен существенный вклад многоэлектронных корреляций в неупругое рассеяние быстрых электронов. В сечении этого процесса проявляются как дипольные, так и недипольные коллективные возбуждения [43];
- е) впервые развита квантовомеханическая теория так называемого “взаимодействия после столкновения” - эффекта, состоящего в сильном влиянии внезапного изменения поля, действующего на удаляемый из атома электрон, вследствие Оже - распада образовавшейся вакансии [34,44];
- ж) впервые предложен и теоретически исследован механизм генерирования электромагнитного излучения сплошного спектра (“атомное” или “поляризационное излучение”) в столкновении электронов и других частиц (включая ионы) с атомами. Данное излучение возникает за счет деформации электронных оболочек мишени (или налетающего иона) в процессе рассеяния [45-46]. Интенсивность этого излучения целиком определяется взаимодействием между электронами и вызванных этим взаимодействием коллективных эффектов.

Многоэлектронные корреляции проявляются в положении и вероятности распада вакансий. По существу, Оже - эффект есть процесс, уже определяемый

межэлектронным взаимодействием. Однако во многих процессах распада возбужденных состояний роль Оже - эффекта особенно важна. Сказанное иллюстрируется следующими основными результатами:

- а) разработан метод микроскопического расчета энергий вакансий с учетом межэлектронных корреляций [47];
- б) показано, что межэлектронные корреляции могут радикальным образом повлиять на вероятность радиационных и безрадиационных распадов одиночных вакансий. Предсказано, что под влиянием электронных корреляций радиационный распад может быть полностью подавлен, приводя к так называемому “радиационному самозапиранию” вакансий [48];
- в) рассчитана вероятность однофотонного и одноэлектронного распада двухвакантных (двухдырочных) состояний [49], и рассмотрен широкий круг эффектов, связанных с этими процессами [50];
- г) впервые рассмотрен в рамках многочастичной теории многих тел процесс двухэлектронного Оже- и полу- Оже - распада, в котором испускается фотон и электрон одновременно [51];
- д) впервые рассмотрен с помощью теории многих тел Оже - распад сложных электрон - дырочных возбужденных состояний [51];

Методы, развитые для учета многоэлектронных корреляций в атомах, были успешно применены и к другим объектам, таким как простейшие молекулы, кластеры металлов и фуллерены. При этом впервые получены следующие важные результаты:

- а) установлена существенная роль многоэлектронных эффектов при определении структуры металлических кластеров [52-56];
- б) описаны гигантские резонансы в фотопоглощении металлическими кластерами, обусловленные возбуждением коллективных плазменных колебаний электронов [25,57];
- б) продемонстрирована определяющая роль многоэлектронных эффектов, в частности поляризационного потенциала, при образовании отрицательных ионов металлических кластеров, а также в процессах упругого рассеяния электронов на кластерах [40,55-56];
- в) метод ПСФО обобщен для двухатомных молекул, и на примере молекулы H_2 показано, что с его помощью удастся существенно улучшить согласие теории с экспериментом [58];

- г) показано, что ряд эффектов в фотоэмиссии из твердых тел, например, магнитный дихроизм, имеют в своей основе атомные процессы, и поэтому могут быть качественно, а иногда и количественно, описаны на основе применения результатов, полученных для изолированных атомов и молекул [59];
- д) в рамках весьма простой модели описаны дополнительные резонансы в полном и дифференциальном по углу сечениях фотоионизации атомов, заключенных в оболочку фуллерена C_{60} [60-61].

Этими результатами не исчерпываются возможности применения разработанных и описанных в данной книге методов теории многих тел к многоэлектронным системам. Современная компьютерная техника позволяет проводить более совершенные вычисления, что при совершенствовании описанных теоретических методов открывает новые горизонты в исследовании многоэлектронных систем.

Литература к Закл^ючению.

1. Амусья М.Я., Черепков Н.А, Чернышева Л.В., Шефтель С.И. 1969. *ЖЭТФ* **56**, 1897
2. Амусья М.Я., Черепков Н.А, Чернышева Л.В. 1971. *ЖЭТФ* **60**, 160.
3. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. 1972. *Phys.Lett. A* **40**, 361.
4. Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В. 1974. *ЖЭТФ* **66**, 1537.
5. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A 1975. *Case Studies in Atomic Physics* **5**, 47
6. Samson J.A.R., Gardner J.L. 1974. *Phys.Rev. Lett.* **33**, 671.
7. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. 1972. *Phys.Lett. A* **40**, 15.
8. Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К. 1983. *ЖЭТФ* **85**, 115.
9. Amusia M.Ya., Ivanov V.K. 1976. *Phys.Lett. A* **59**, 194.
10. Cherepkov N.A. 1983. *Adv.At.Mol.Phys.* **19**, 395-447.
11. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V. 1973. *Phys. Lett. A* **43**, 243.
12. Cherepkov N.A., Semenov S.K. 2001. *J. Phys. B* **34**, L495.
13. Johnson W.R., Cheng K. T. 2001. *Phys. Rev. A* **63**, 022504.
14. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Manson S.T., Msezane A.Z., Radoevich V., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 093002/1-4, 2002.

15. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., and Msezane A.Z., *Phys. Rev. A*, **67**(6), 60702-1-4, 2003.
16. Amusia M.Ya., Avdonina N.B., Drukarev E.G., Manson S.T., Pratt R.H. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 22, 4703-6, 2000.
17. Amusia M.Ya., 1981. *Adv.At.Mol.Phys.* **17**, 1-54.
18. Amusia M.Ya., Gorshkov V.G., Drukarev E.G., Kazachkov M.P. 1975. *J.Phys.B* **8**, 1248-1266.
19. Yakhontov V.L., Amusia M.Ya. 1996. *PhysLett. A* **221**, 328-334;
20. Yakhontov V.L., Amusia M.Ya. 1997. *Phys.Rev. A* **55**, 3, 1952-1961.
21. Amusia M.Ya., Gribakin G.F., Ivanov V.K., Chernysheva L.V. 1990. *J.Phys. B* **23**, 385.
22. Gribakin G.F., Gribakina A.A., Gultsev B.V., Ivanov V.K. 1992. *J.Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **25**, 1757-1772.
23. Balling P., Kristensen P., Stapelfeldt H., Andersen T., Haugen H.K. 1993. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **26**, 3531-3539.
24. Kristensen P., Andersen H.H., Balling P., Steele L.D., and Andersen T. 1995. *Phys. Rev. A* **52** (4), 2847-2851.
25. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D. 1998. In: “*Physics of clusters*”. Eds. Lakhno V.D. and Chuev G.N. World Scientific Publishing. Singapore 1998. p.224-272
26. Ivanov V.K., Krukovskaya L.P. 1994. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.*, **27**, 4111-4122
27. Gibson N.D., Walter C.W., Zatsarinny O., Gorczyca T.W., Akerman G.D., Bozek J.D., Martins M., McLaughlin B.M., Berrah N. 2003. *Phys. Rev. A* **67** (3), 030703 (R) – 1/4.
28. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Kupchenko V.A. 1985. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **18** (19), 3871-3879.
29. Ivanov V. K., West J.B. 1993. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **26** (14), 2099-2113.
30. Авдони́на Н.Б., Амусья́ М.Я. 1988. *ЖТФ* **60**, 66-72.
31. Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G. 1974. *Phys. Lett A*, **47**, 66.
32. Амусья́ М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г. 1975. *ЖЭТФ* **68**, 28.
33. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Felfli Z., Msezane A.Z. 1999. *Phys.Rev A*. **59**, R2544-47.
34. Amusia M.Ya., Kuchiev M.Yu., Sheinerman S.A., Sheftel S.I. 1977. *J.Phys.B* **10**, L535-39.

35. Amusia M.Ya., Gribakin G.F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**, 3, p. 393-402, 1990.
36. Амуся М.Я., Танчич А., Черепков Н.А., Чернышева Л.В., Шапиро С.Г. 1975. *ЖЭТФ* **68**, 6, 2023-31.
37. Amusia M.Ya., Cherepков N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G. 1976. *J.Phys.B* **9**, 17, L531-534.
38. Грибакин Г.Ф., Иванов В.К., Кучиев М.Ю. 1991. В сборнике "Физика электронных и атомных столкновений" №12. Санкт-Петербург, 1991. С. 77-88.
39. Грибакин Г.Ф., Гульцев Б.В., Иванов В.К., Кучиев М.Ю. 1990. *Изв.ВУЗов, Физика* **33**, 86-96.
40. Ivanov V.K. 1999. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **32**, 12, R67-R101.
41. Gribakin G.F., Gultsev B.V., Ivanov V.K., Kuchiev M.Yu. 1990. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **23**, 4505-4519.
42. Amusia M.Ya., Cherepков N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G., *J Phys. B* **9**, L531 (1976).
43. Amusia M.Ya., Sheinerman S.A., Sheftel S.I. 1977b. *J.Phys.B* **47**, 7, 1432-1441.
44. Amusia M.Ya., Kuchiev M.Yu., Sheinerman S.A. 1977c. In: *Coherence and Correlations in Atomic Collisions*, Eds. H. Kleinpoppen, J. B. Williams, Plenum Press, New York - London, 297-313.
45. Амуся М.Я., Тормозное Излучение, Энергоатомиздат, Москва, 1990
46. Amusia M.Ya. 1988. *Physics Reports* **162**, 5, 249-335.
47. Amusia M.Ya., Cherepков N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G. 1974. *Phys.Lett A* **46**, 6, 387.
48. Amusia M.Ya., Cherepков N.A., Kazachkov M.P. 1972. *Phys.Lett.A* **39**, 2, 93.
49. Amusia M.Ya., Zinoviev A.N., Lee I.S. 1977. *Phys.Lett A* **60**, 4, 300-302.
50. Lee I.S., Wehlitz R., Becker U., Amusia M.Ya. 1993. *J.Phys.B: At.Mol. Opt.Phys.* **26**, 41-46.
51. Amusia M.Ya., Lee I.S. 1992. *Physica Scripta* **41**, 23-27.
52. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л. 1993. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 649-655.
53. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л. 1994. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 345-351.
54. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А. 1996. *ЖЭТФ* **109**, 3, 902-915; *Известия РАН, сер.физ.* **60**, 9, 43-48.

55. Агапьев Б.Д., Иванов В.К., Ипатов А.Н. 1996. *Известия РАН, сер.физ.* **60**, 9, 7-11.
56. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Ekardt W. 1998. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **31**, 925-34.
57. Ivanov V.K., Ipatov A.N. 1996. In: "*Correlations in clusters and related systems*".Ed. J.-P. Connerade, World Scientific, Singapore, 1996, p. 141-167.
58. Semenov S.K., Cherepkov N.A. 1998. *Chem. Phys. Lett.* **291**, 375.
59. Cherepkov N.A. 1994. *Phys.Rev. B* **50**, 13813.
60. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Becker U., 2000. *Phys. Rev. A* **62**, 012701.
61. Amusia M.Ya. , Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Msezane A.Z., 2004. *Phys. Rev. A*, **70**, 023201-1-5.

Литература к Заклyчению.

1. Амусья М.Я., Черепков Н.А, Чернышева Л.В., Шефтель С.И. 1969. *ЖЭТФ* **56**, 1897
2. Амусья М.Я., Черепков Н.А, Чернышева Л.В. 1971. *ЖЭТФ* **60**, 160.
3. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. 1972. *Phys.Lett. A* **40**, 361.
4. Амусья М.Я., Иванов В.К., Черепков Н.А., Чернышева Л.В. 1974. *ЖЭТФ* **66**, 1537.
5. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A 1975. *Case Studies in Atomic Physics* **5**, 47
6. .Samson J.A.R., Gardner J.L. 1974. *Phys.Rev. Lett.* **33**, 671.
7. .Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. 1972. *Phys.Lett. A* **40**, 15.
8. Амусья М.Я., Долматов В.К., Иванов В.К. 1983. *ЖЭТФ* **85**, 115.
9. Amusia M.Ya., Ivanov V.K. 1976. *Phys.Lett. A* **59**, 194.
10. .Cherepkov N.A. 1983. *Adv.At.Mol.Phys.* **19**, 395-447.
11. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Chernysheva L.V. 1973. *Phys. Lett. A* **43**,243.
12. Cherepkov N.A., Semenov S.K. 2001. *J. Phys. B* **34**, L495.
13. Johnson W.R., Cheng K. T. 2001. *Phys. Rev. A* **63**, 022504.
14. Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Manson S.T., Msezane A.Z., Radoevich V., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 093002/1-4, 2002.
15. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Chernysheva L.V., Felfli Z., Manson S.T., and Msezane A.Z., *Phys. Rev. A*, **67**(6), 60702-1-4, 2003.
16. Amusia M.Ya., Avdonina N.B., Drukarev E.G., Manson S.T., Pratt R.H. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 22, 4703-6, 2000.
17. Amusia M.Ya., 1981. *Adv.At.Mol.Phys.* **17**, 1-54.
18. Amusia M.Ya., Gorshkov V.G., Drukarev E.G., Kazachkov M.P. 1975. *J.Phys.B* **8**, 1248-1266.
19. Yakhontov V.L., Amusia M.Ya. 1996. *PhysLett. A* **221**, 328-334;
20. Yakhontov V.L., Amusia M.Ya. 1997. *Phys.Rev. A* **55**, 3, 1952-1961.
21. Amusia M.Ya., Gribakin G.F., Ivanov V.K., Chernysheva L.V. 1990. *J.Phys. B* **23**, 385.
22. Gribakin G.F., Gribakina A.A., Gultsev B.V., Ivanov V.K. 1992. *J.Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **25**, 1757-1772.
23. Balling P., Kristensen P., Stapelfeldt H., Andersen T., Haugen H.K. 1993. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **26**, 3531-3539.

24. Kristensen P., Andersen H.H., Balling P., Steele L.D., and Andersen T. 1995. *Phys. Rev. A* **52** (4), 2847-2851.
25. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D. 1998. In: "Physics of clusters". Eds. Lakhno V.D. and Chuev G.N. World Scientific Publishing. Singapore 1998. p.224-272
26. Ivanov V.K., Krukovskaya L.P. 1994. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.*, **27**, 4111-4122
27. Gibson N.D., Walter C.W., Zatsarinny O., Gorczyca T.W., Akerman G.D., Bozek J.D., Martins M., McLaughlin B.M., Berrah N. 2003. *Phys. Rev. A* **67** (3), 030703 (R) – 1/4.
28. Amusia M.Ya., Ivanov V.K., Kupchenko V.A. 1985. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **18** (19), 3871-3879.
29. Ivanov V. K., West J.B. 1993. *J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.* **26** (14), 2099-2113.
30. Авдони́на Н.Б., Амусья́ М.Я. 1988. *ЖТФ* **60**, 66-72.
31. Amusia M.Ya., Arifov P.U., Baltenkov A.S., Grinberg A.A., Shapiro S.G. 1974. *Phys. Lett A*, **47**, 66.
32. Амусья́ М.Я., Балтенков А.С., Гринберг А.А., Шапиро С.Г. 1975. *ЖЭТФ* **68**, 28.
33. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Felfli Z., Msezane A.Z. 1999. *Phys.Rev A*. **59**, R2544-47.
34. Amusia M.Ya., Kuchiev M.Yu., Sheinerman S.A., Sheftel S.I. 1977. *J.Phys.B* **10**, L535-39.
35. Amusia M.Ya., Gribakin G.F., Tsemekhman K.L., Tsemekhman V.L., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23**, 3, p. 393-402, 1990.
36. Амусья́ М.Я., Танчи́ч А., Черепков Н.А., Черны́шева Л.В., Шапиро С.Г. 1975. *ЖЭТФ* **68**, 6, 2023-31.
37. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G. 1976. *J.Phys.B* **9**, 17, L531-534.
38. Грибакин Г.Ф., Иванов В.К., Кучиев М.Ю. 1991. В сборнике "Физика электронных и атомных столкновений" №12. Санкт-Петербург, 1991. С. 77-88.
39. Грибакин Г.Ф., Гульцев Б.В., Иванов В.К., Кучиев М.Ю. 1990. *Изв.ВУЗов, Физика* **33**, 86-96.
40. Ivanov V.K. 1999. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **32**, 12, R67-R101.
41. Gribakin G.F., Gultsev B.V., Ivanov V.K., Kuchiev M.Yu. 1990. *J.Phys.B: At.Mol.Opt.Phys.* **23**, 4505-4519.
42. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G., *J Phys. B* **9**, L531 (1976).

43. Amusia M.Ya., Sheinerman S.A., Sheftel S.I. 1977b. *J.Phys.B* **47**, 7, 1432-1441.
44. Amusia M.Ya., Kuchiev M.Yu., Sheinerman S.A. 1977c. In: *Coherence and Correlations in Atomic Collisions*, Eds. H. Kleinpoppen, J. B. Williams, Plenum Press, New York - London, 297-313.
45. Амусья М.Я., Тормозное Излучение, Энергоатомиздат, Москва, 1990
46. Amusia M.Ya. 1988. *Physics Reports* **162**, 5, 249-335.
47. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V., Shapiro S.G. 1974. *Phys.Lett A* **46**, 6, 387.
48. Amusia M.Ya., Cherepkov N.A., Kazachkov M.P. 1972. *Phys.Lett.A* **39**, 2, 93.
49. Amusia M.Ya., Zinoviev A.N., Lee I.S. 1977. *Phys.Lett A* **60**, 4, 300-302.
50. Lee I.S., Wehlitz R., Becker U., Amusia M.Ya. 1993. *J.Phys.B: At.Mol. Opt.Phys.* **26**, 41-46.
51. Amusia M.Ya., Lee I.S. 1992. *Physica Scripta* **41**, 23-27.
52. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л. 1993. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 649-655.
53. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А., Жижин М.Л. 1994. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 345-351.
54. Иванов В.К., Ипатов А.Н., Харченко В.А. 1996. *ЖЭТФ* **109**, 3, 902-915; *Известия РАН, сер.физ.* **60**, 9, 43-48.
55. Агапьев Б.Д., Иванов В.К., Ипатов А.Н. 1996. *Известия РАН, сер.физ.* **60**, 9, 7-11.
56. Ipatov A.N., Ivanov V.K., Agap'ev B.D., Ekardt W. 1998. *J.Phys.B: At.Mol.Opt. Phys.* **31**, 925-34.
57. Ivanov V.K., Ipatov A.N. 1996. In: "Correlations in clusters and related systems".Ed. J.-P. Connerade, World Scientific, Singapore, 1996, p. 141-167.
58. Semenov S.K., Cherepkov N.A. 1998. *Chem. Phys. Lett.* **291**, 375.
59. Cherepkov N.A. 1994. *Phys.Rev. B* **50**, 13813.
60. Amusia M.Ya., Baltenkov A.S., Becker U., 2000. *Phys. Rev. A* **62**, 012701.
61. Amusia M.Ya. , Baltenkov A.S., Dolmatov V.K., Manson S.T., Msezane A.Z., 2004. *Phys. Rev. A*, **70**, 023201-1-5.

Аббревиатура основных ссылок

- [ЛЛ] – Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, М., Физматгиз, 1962
- [БЛП] – Н.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва, 1980
- [ИС] – И.И. Собельмана *Введение в теорию атомных спектров*, ГИФМЛ, Москва, 1963
- [АМ] – М.Я. Амусья *Атомный фотоэффект*, ГИФМЛ, Москва, 1987
- АМУ] – М. Ya. Amusia, *Atomic Photoeffect*, Plenum Press, New York-London, 1990
- [АЧ] – М. Ya. Amusia and L.V. Chernysheva, *Computation of Atomic Processes*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997

Аббревиатура основных методов и физических эффектов

- ХФ приближение – приближение Хартри-Фока
- ЗВХФ приближение – зависящее от времени приближение Хартри-Фока
- ПСФ – приближение случайных фаз
- ПСФО - приближение случайных фаз с обменом
- РПСФ – релятивистское приближение случайных фаз
- КЭД – квантовая электродинамика
- МТВ - многочастичная теория возмущений
- ОПСФО – обобщенный метод ПСФО
- СП ПСФО - спин - поляризованный вариант ПСФО
- ВПС - взаимодействия после столкновения
- ОИ – отрицательные ионы
- ГАР – гигантский автоионизационный резонанс
- МПДФ – многоконфигурационное приближение Дирака-Фока
- КСВ – квазисвободное выбивание
- ОСО – обобщенные силы осцилляторов
- ТИ – тормозное излучение
- ПТИ – поляризационное тормозное излучение
- КДУР – круговой дихроизм в угловом распределении
- ЛДУР – линейный дихроизм в угловом распределении
- МДУР – магнитный дихроизм в угловом распределении

Наиболее часто используемые обозначения

- Z – заряд ядра
- N – число электронов в атоме
- Ω - частота колебаний
- ρ - электронная плотность
- ω – энергия (частота) фотона
- q – волновое число
- λ - длина волны
- F – уровень Ферми
- v_0 – скорость распространения
- p_0 – импульс Ферми
- E, ϵ_0 – энергия состояния или частицы
- A – число нуклонов в ядре
- c – скорость света
- α - постоянная тонкой структуры
- V - потенциал взаимодействия между частицами
- $\Psi(\vec{r}, t)$ – волновая функция

$U(\vec{r}, t)$ – потенциал внешнего поля
 $\varphi_j(x)$ - одночастичная волновая функция в состоянии j
 $R_{nl}(r)$ -радиальная часть волновой функции
 $Y_{lm}(\vec{r}/r) = Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ - угловая часть волновой функции
 χ_σ - спиновая часть волновой функции
 $\sigma(\omega)$ - сечение процесса
 \hat{M} - оператор перехода
 \hat{H}_0, \hat{H}_0 – оператор Гамильтона
 $G_0(\vec{r}, \vec{r}', E), G(\vec{r}, \vec{r}', E)$ – одночастичная функция Грина